

Elektrochemische Beschichtung offenporiger Schäume

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Stefan Keck

Saarbrücken

2017

Tag des Kolloquiums:	06.12.2017
Dekan:	Univ.-Prof. Dr. G. Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr.h.c. R. Hempelmann
	Prof. Dr.-Ing. D. Bähre
Vorsitz:	Prof. Dr. M. Springborg
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Christian Weyler

Danksagung

Der größte Dank gebührt meiner Frau Daniela, die mich jederzeit unterstützt hat. Natürlich gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h. c. Rolf Hempelmann und meinen Betreuern PD Dr. Harald Natter und PD Dr. Dr. Anne Jung.

Ich möchte mich außerdem bei Rudi Richter bedanken, der mir bei allen Konstruktionen zur Seite stand, sowie dem gesamten Werkstatt-Team, die jedes noch so komplexe Bauteil ohne Murren mit größter Hingabe gefertigt hat. Außerdem danke ich Konstantin, Bernd, Julia, Matthias, Anette, Elfi und Dieter für die schöne Zeit in Dudweiler, die leider viel zu schnell vorüber ging. Und natürlich bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für jegliche Hilfe und Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Erklärung

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig angefertigt und andere als die angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt sowie jede wörtlich oder inhaltlich übernommene Stelle kenntlich gemacht habe.“

22. Januar 2018

Stefan Keck

Abstrakt

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Thematik des Hybridschaums. Um Aluminium als das meistverwendete Templat für Nickel-Hybridschäume mit einer kostengünstigeren und ebenbürtigen Alternative ersetzen zu können, werden Polyurethanschäume mit einer Kupferlackschicht versehen, charakterisiert und das Verfahren dieser Vorbehandlung optimiert. Als zweite Option werden kommerziell erhältliche Polyurethanschäume mit einer dünnen, elektrisch leitfähigen Kohlenstoffschicht als Aluminiumersatz erforscht. Um Proben in einem Plattenformat von $240 \times 240 \times 20 \text{ mm}^3$ fertigen zu können wurde eine Upscaling-Anlage im Labor-Maßstab entwickelt, konstruiert und aufgebaut. Diese ist in der Lage zwei Platten dieses Formats gleichzeitig zu beschichten. In dieser Anlage werden Modifikationen im Aufbau und in der Kontaktierung vorgenommen, um möglichst homogene elektrochemisch abgeschiedene Schichten auf der kompletten Probenoberfläche zu erzeugen. Zur Beschichtung von kleinen Proben wurde ein Durchflussreaktor entwickelt, der Parametervariationen in kleinem Maßstab erlaubt, um diese dann auf die Upscaling-Anlage übertragen zu können. Hinzu kommt eine neuartige Methode, kleine, poröse Proben homogen mittels Rotation elektrochemisch zu beschichten. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Nickel-Hybridschäumen wurden stoffliche Maßnahmen am Elektrolyten vorgenommen, um Nickel-Kobalt und Nickel-Mangan-Legierungen zu erzeugen, welche im Anschluss auf Polyurethanschäumen mechanisch charakterisiert wurden.

Abstract

This work deals with the topic of hybrid foams. To substitute the aluminium as the mostly used template for nickel hybrid foams, cost-efficient and equivalent alternatives are investigated. The first option are common polyurethane foams, with a copper priming that is investigated and optimized. Option two are also polyurethane foams with a thin carbon coating. To create large foam samples in the dimensions of $240 \times 240 \times 20 \text{ mm}^3$ a upscaling-device has been developed, designed and built. This device is capable to coat two foam samples simultaneously. During this work, modifications in design and contact concepts of this device were made to create a more homogeneous electrochemical coating over the whole sample area. In order to do the electrodeposition on smaller samples a flow cell was developed that allows parameter changes in a small scale to adapt it to the upscaling device. Also a new method of electrodeposition on porous electrodes has been developed to create homogeneous depositions. Improvement of the mechanical properties of nickel hybrid foams are achieved by creating alloys with cobalt and manganese. These alloys are applied on polyurethane foams and characterized by uniaxial compression tests.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung & Motivation	1
1.1	Stand der Technik	2
2	Theorie	5
2.1	Schäume	5
2.1.1	Herstellung von Schäumen	7
2.2	Galvanik	9
2.2.1	Die kathodische Metallabscheidung	10
2.2.2	Elektrochemische Theorien zur Legierungsbildung	15
2.2.3	Poröse Elektroden	24
2.3	Grundlagen der technischen Mechanik	27
2.3.1	Makroskopisches Materialverhalten	28
2.3.2	Elasto-Plastizitätstheorie	29
3	Materialien & Methoden	31
3.1	Polymerschaum	31
3.2	Aluminiumschaum	31
3.3	Elektrolyt	31
3.3.1	Elektrolytpflege	32
3.4	Atomemissionspektrometrie	32
3.5	Röntgendiffraktometrie	33
3.6	Elektronenrückstreubeugung	36
4	Berechnung der Schaumoberfläche	39
4.1	Theorie	39
4.2	Modelle zur Oberflächenberechnung	39
4.3	Geometrischer Ansatz	41
4.3.1	Vergleich mit anderen geometrischen Modellen	44
4.3.2	Validierung des geometrischen Modells mittels Elektrodeposition	45
5	Aufbau einer Upscaling-Anlage	47
5.1	Edelstahlrahmen	47
5.2	Motor und Linearführung	48
5.3	Probenhalter	49
5.4	Anodenkörbe	50
5.5	Sicherheit, Zubehör und Zusammenbau	51
6	Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden	53
6.1	Präparation der Schäume	53
6.1.1	Aluminiumschäume	53

Inhaltsverzeichnis

6.1.2	Polyurethanschäume	54
6.2	Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen	60
6.2.1	Beschichtung von vorbehandelten Kupfer/Aluminiumschäumen	60
6.2.2	Beschichtung von vorbehandelten Kupfer/PU-Schäumen	62
6.2.3	Beschichtung von kohlenstoffbeschichteten PU-Schäumen	68
6.2.4	Fazit	76
7	Durchflussreaktor	79
7.1	Konzept & Aufbau	79
7.2	Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von vorbehandelten Cu-PU-Schäumen	82
7.3	Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von C-PU-Schäumen	85
7.4	Fazit	89
8	Rotationsbeschichter	91
8.1	Aufbau	91
8.2	Positionierung und Rotationsachse	93
8.3	Drehzahlabhängigkeit	95
8.4	Fazit	96
9	Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften	97
9.1	Stoffliche Maßnahmen zur Legierungsabscheidung	97
9.2	Kristallographie	99
9.3	Mechanische Eigenschaften von NiCo-Legierungen	101
9.3.1	Einachsige quasistatische Druckversuche	102
9.4	Fazit	112
10	Zusammenfassung & Diskussion	115
11	Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	125
	Anhang	129

1 Einleitung & Motivation

Seit jeher strebt der Mensch nach neuen Herausforderungen und danach, seine Umgebung stets anzupassen und zu optimieren. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die rasante Entwicklung der Computertechnologie vom ersten Transistor 1947 von Walter Brattain und John Bardeen zum heutigen Hochleistungsrechner mit über 90 Billionen Rechenschritten pro Sekunde. Solche Entwicklungen sind die Ausnahme, aber in jedem Forschungsgebiet herbeigesehnt. So arbeiten Materialwissenschaftler seit Jahrhunderten daran, Materialeigenschaften zu modifizieren, optimieren und an die gegebenen Anforderungen anzupassen. Bereits 300 v. Chr. wurden hochfeste Verbundwerkstoffe aus weichem und gehärtetem Stahl hergestellt, um so den Damaszenerstahl zu erschaffen. Heute noch gilt diese Technik in ausgereifter Variante als Maß der Dinge bezüglich Schärfe, Festigkeit und Zähigkeit. Die Festigkeit eines Materials ist auch noch heute einer der wichtigsten Parameter, wenn es um die Auswahl eines geeigneten Werkstoffs geht. Andere Attribute sind bspw. die Temperaturfestigkeit, Schlagzähigkeit, Duktilität, chemische Beständigkeit, Gewicht und Preis. Die beiden letztgenannten Punkte sind hierbei oft die limitierenden Faktoren. Beispielsweise könnte jedes Fahrzeug kugelsicher sein, wenn das Gewicht nicht unverhältnismäßig steigen und der Preis es unbezahlbar machen würde. Bauwerke könnten immer höher gebaut werden, wenn Betonpfeiler nicht irgendwann unter ihrem eigenen Gewicht brechen würden. Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem neuartigen Werkstoff, der seine Anwendung in der Hochbau-, Militär-, Raumfahrt- und Automobilindustrie finden könnte, dem Hybridschaum.

Schäume sind eine unregelmäßige Anordnung von Zellen, auch Poren genannt. Diese Poren sind entweder durch Zellwände verschlossen (geschlossenporig) oder offen zugänglich (offenporig). Schäume bzw. schaumartige Strukturen sind in der Natur seit Millionen von Jahren vertreten. Bäume wie beispielsweise die Esche besitzen einen Stamm mit eingeschlossenen Poren, wie in Abbildung 1.1 (links) zu sehen ist. Anders sieht es beispielsweise bei den menschlichen Oberschenkelknochen aus, die beim Betrachten der inneren Struktur dem offenporigen Schaum ähneln, wie in Abbildung 1.1 (rechts) dargestellt ist. Hybridschäume entstehen aus der Kombination mehrerer unterschiedlicher Materialien. Meist wird ein Kern aus weichem und eine Hülle aus hartem Material gewählt.

So haben beispielsweise Jung et al. (2010) Hybridschäume aus Aluminium und nanokristallinem Nickel erzeugt und damit beeindruckende mechanische Eigenschaften feststellen können. Die möglichen Einsatzgebiete sind vielfältig. Ob als Crashabsorber-Struktur in einem Automobil, als ballistischer Schutz für Fahrzeuge, Leichtbaukomponente für die Luftfahrt oder sogar als tragende Decken für den Hochbau. Trotz der vielen Materialoptionen wird meistens Aluminium als Kernstruktur verwendet. Allerdings sind Aluminiumschäume in ihrer Herstellung bisher zu teuer, um bei der Industrie ein größeres Interesse zu wecken. Zumal ist der eigentliche Hauptgrund

1 Einleitung & Motivation

Aluminium zu verwenden nur die notwendige elektrische Leitfähigkeit, um eine Beschichtung mit Nickel und anderen Metallen überhaupt zu ermöglichen, und nicht die mechanischen Eigenschaften des Aluminiums. Die Stabilität der Schäume resultiert aus der nanokristallinen elektrochemisch abgeschiedenen Nickelschicht. Der Kern dient lediglich als Templat zum Aufwachsen der Schicht. Somit wird in dieser Arbeit nach einer Alternative für Aluminium gesucht, die großindustrielle Anwendungen zu einem geringen Preis ermöglicht. Die Beschichtungsparameter, die zu einer homogenen Elektrodeposition führen, sollen charakterisiert und verbessert werden. Zusätzlich sollen die mechanischen Eigenschaften von Hybridschäumen durch Verwendung von Nickellegierungen weiter verbessert werden, um deren Einsatzpotenzial ein weiteres Mal zu steigern.

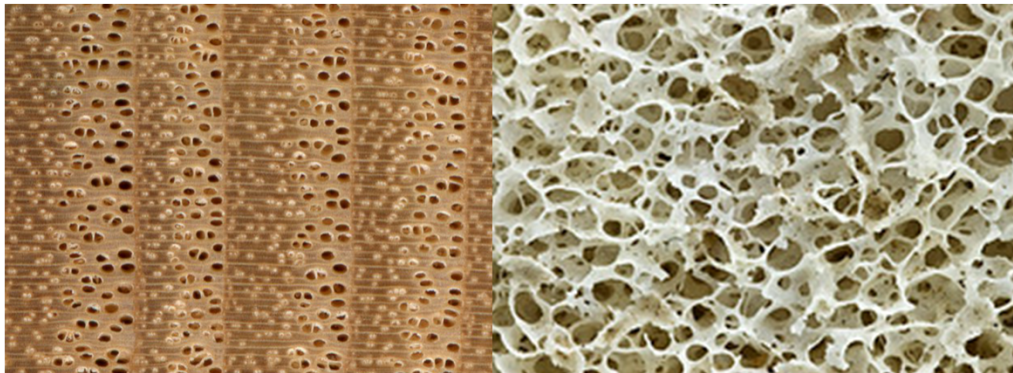


Abbildung 1.1: Schnittbilder eines Eschenstamms (l.) und eines Oberschenkelknochens

1.1 Stand der Technik

Poröse Strukturen sind seit einigen Jahren verstärkt in den Forschungsfokus der Materialwissenschaft und der technischen Mechanik gerückt. Grund dafür sind die Kombination aus geringem Gewicht und hoher Stabilität bei gleichzeitig großer Oberfläche. Gibson und Ashby begannen bereits 1997 mit der Charakterisierung verschiedenster zellulärer Feststoffe [1]. Im Jahr 2000 veröffentlichten Andrieux et al. ihre Ansätze zur Modellierung von Verformung und Versagen von Aluminiumschäumen, während Banhart et al. bereits erste mögliche Anwendungen für Metallschäume postulierte. Boonyongmaneerat et al. (2008) begannen als eine der Ersten Hybrid-Aluminiumschäume herzustellen, indem sie das reine Aluminiumgerüst elektrochemisch mit Nickel-Wolfram-Legierungen beschichteten. Die hochfesten Legierungen führten zu einer deutlichen Verbesserung in der absoluten und auch spezifischen Stärke, sowie in der Menge der absoluten absorbierten Energie [2]. Jung et al. (2010), deren Forschung als Fundament für diese Arbeit dient, untersuchten neben den mechani-

schen Eigenschaften metallischer Schäume auch die Problematik der Schichtdickenverteilung innerhalb einer makroskopischen Probe [3].

Die Verwendung von Polyurethan-Schäumen als Templat für die Nickelbeschichtung wurde bereits von Hibbard et al. (2009) getestet und von Jung et al. (2016) weiter charakterisiert [4]. Die verwendeten Verfahren wurden jedoch nur für kleine Probengrößen entwickelt. Aktuell existieren weiterhin keine publizierten Forschungsergebnisse an mechanisch hochbelastbaren PU/Nickel-Hybridschäumen, welche aus großformatigen Schaumplatten gefertigt wurden.

Die Legierungsentwicklung ist dagegen im Bereich von Nickel-Kobalt bzw. Nickel-Mangan gut erforscht. Die Stärken und Schwächen von Kobalt als Legierungspartner wurde bereits von Nishizawa et al. erklärt [5]. Nickel-Mangan wurde von Goods et al. untersucht [6]. Die elektrochemische Abscheidung von Legierungen zur Erstellung von Hybridschäumen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurde zum Zeitpunkt dieser Arbeit jedoch nicht publiziert.

2 Theorie

In dem folgenden Kapitel wird das Material Schaum erklärt, die Grundlagen zur elektrochemischen Beschichtung poröser Elektroden vermittelt, die Problematiken der homogenen Beschichtung dieser Materialien und verschiedene Modelle zur Legierungsbildung vorgestellt. Da die hergestellten Proben auch mechanisch belastet und charakterisiert werden, wird auch eine Einführung in die Grundlagen der technischen Mechanik gegeben, um ein generelles Verständnis dafür zu schaffen.

2.1 Schäume

Schäume sind zelluläre Materialien und in der Natur auf vielseitige Art und Weise vertreten. Sei es die Struktur eines Baumstamms oder die eines Oberschenkelknochens, oder gar das komplette Skelett eines Seesterns. Da in der Natur hinter jedem Element und jeder Struktur eine ausgeklügelte Funktion steckt, ist dies bei zellulären Materialien die große Oberfläche bei geringem Gewicht und verhältnismäßig großer mechanischer Stabilität.

Für diese Arbeit werden Schäume in zwei grundsätzliche Materialklassen eingeteilt:

- Metallschäume
- Polymerschäume

Während Polymerschäume schon lange industriell hergestellt werden, sind Metallschäume erst in den letzten zwei Jahrzehnten in den Forschungsfokus gelangt, da der Herstellungsprozess lange Zeit aufwändig und teuer war.

Unabhängig vom gewählten Material ist der Aufbau offenporiger Schäume jedoch stets gleich, lediglich die Querschnitte der Stege variieren mit der Porengröße bzw. Porenanzahl (angegeben in pores per inch (ppi)). Makroskopisch gesehen, lässt sich ein Schaum durch die Porengröße, die daraus resultierende Steglänge und durch die Stegdicke charakterisieren. In der Mesoskala wird eine einzelne Pore betrachtet, welche in ihrer Form bereits mehrfach versucht wurden charakterisiert zu werden. Am ehesten ähnelt die Porenform einem Pentagon-Dodekaeder (vgl. Abb. 4.1), welcher mehr oder weniger stark verzerrt wurde. Da sich an jeder Kante eines solchen Dodekaeders ein Steg befindet, besteht eine Pore somit aus 30 Stegen, die je nach Material und Porengröße unterschiedliche Querschnittsgeometrien aufweisen. Während Polymerschäume bei 10 ppi dreieckige Querschnitte mit konkaven Seiten aufweisen, findet bei steigender ppi-Zahl eine Umwandlung in Richtung kreisförmigem Querschnitt statt (vgl. Abbildung 2.1).

Metallische Schäume verfügen bereits durch ihre Herstellungsweise über verrundete dreieckige Querschnitte, welche sich ebenfalls bei sinkender Porengröße zu einem

2 Theorie

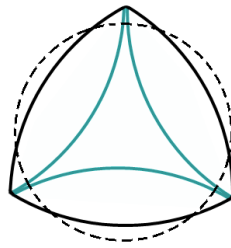


Abbildung 2.1: Mögliche Stegquerschnitte in Abhängigkeit der Porengröße.

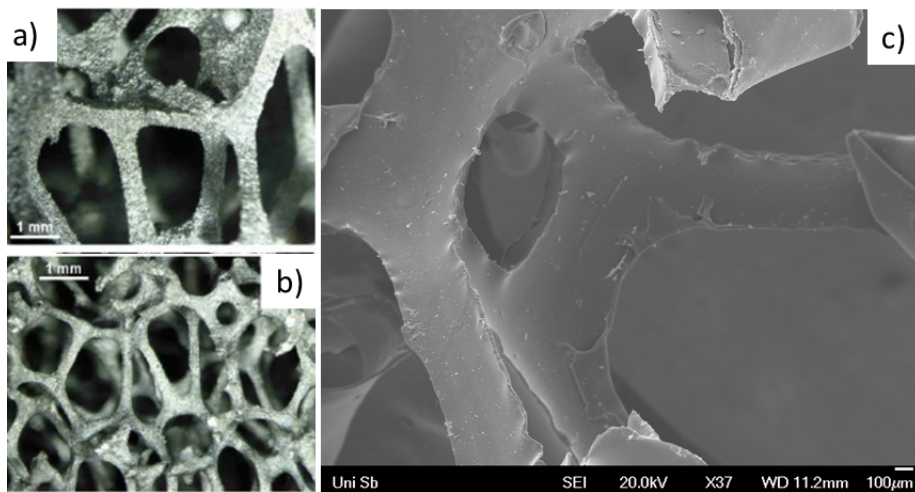


Abbildung 2.2: Vergleich der Oberflächenrauigkeiten von 10 (a) und 30 (b) ppi Al-Schäumen [7] und 20 (c) ppi PU-Schäumen.

Kreis wandeln. In der Mikroskala zeigen Polymerschäume im direkten Vergleich mit bspw. Aluminiumschäumen die glattere Oberfläche.

2.1.1 Herstellung von Schäumen

Das Herstellungsverfahren von Polymerschäumen unterscheidet sich gänzlich von dem der Metallschäume. Dennoch steht am Anfang jedes offenporigen Metallschaums meist ein Polymerschäum. Die Materialwahl für Schäume aus Polymeren ist vielfältig; möglich sind Polyester, Polyether, Polyurethan, Polyethylen und viele mehr. Bei den Schäumverfahren wird in drei Kategorien unterteilt:

- Physikalisches Schäumen
- Chemisches Schäumen
- Mechanisches Schäumen

Das physikalische Schäumen findet sich in der Extrusion und dem Spritzgießverfahren wieder. Stickstoff oder Kohlendioxid wird in die Kunststoffschmelze geleitet. Das Gas expandiert, sobald die angereicherte Schmelze in die Form gespritzt wird. Das erstarrte Bauteil besitzt eine kompakte, zellfrei Außenhaut und ein poröses Inneres. Dieses Verfahren wird für den Leichtbau angewandt.

Beim chemischen Schäumen wird dem Kunststoff Treibmittel als Granulat oder Pulver zugefügt. Dieser Zusatz zersetzt sich mit steigender Temperatur unter Abgabe von Kohlendioxid während der Plastifizierung des Kunststoffs.

Das mechanische Schäumen ermöglicht das Einbringen von Poren durch Einrühren von Luft, während sich parallel dazu das Harz vernetzt und zur Verfestigung des Schaumstoffs führt [8][9].

Durch diese Verfahren entstehen immer geschlossenporige Schaumstoffe, also Poren, die mit einer dünnen Membran verschlossen sind. Um diese Membran zu entfernen wird das sogenannte Retikulationsverfahren angewandt. Das nur selten verwendete mechanische Retikulieren nutzt die eintretende Sprödigkeit eines Werkstoffs bei ausreichender Unterkühlung aus. Bei Erreichen der Versprödungstemperatur T_V wird der Schaumstoff mechanischer Beanspruchung ausgesetzt, was zum teilweisen Öffnen der verschlossenen Poren führt.

Deutlich effektiver und am häufigsten verwendet ist die Wasser-Retikulierung zum Entfernen der Zellhäute. Ein brennbares Gasgemisch, meistens Knallgas ($H_2 + O_2$) wird mit heißem Wasserdampf gemischt (ca. 185 °C), in eine Kammer, in der sich der Schaum befindet, geleitet und anschließend gezündet. Die so ablaufende exotherme Reaktion setzt explosionsartig Reaktionswärme frei, die die Zellwände des Schaums zerreißt.



Über eine gezielte Dosierung der Wasserdampfmenge lässt sich zudem die Stegstärke in einem gewissen Bereich einstellen.

Die Herstellung von offenporigen metallischen Schäumen beginnt in den meisten

2 Theorie

Fällen mit einem Polymerschäum. Dieser dient als Templat und wird für den Aluminiumschaum geopfert. Diese Methode nennt sich Feingussverfahren. Hierbei wird der offenporige Polymerschäum in einer Kuvette mit feinem Schlicker aus feuerfestem Material (z.B. Gips oder Sand) umgossen und jede offene Pore infiltriert. Im Anschluss wird dieses Material gebrannt, wobei sich der Polymerschäum zersetzt und so ein Negativ des Templats innerhalb des Schlickers entsteht. Im Anschluss werden die freigewordenen Strukturen mit flüssigem Metall ausgegossen, ausgehärtet und das Schlickermaterial mittels mechanischer Verfahren (z.B. Wasserstrahlen) entfernt. Das Ergebnis ist eine metallische Kopie des vormalig verwendeten Polymerschums (vgl. Abbildung 2.3).

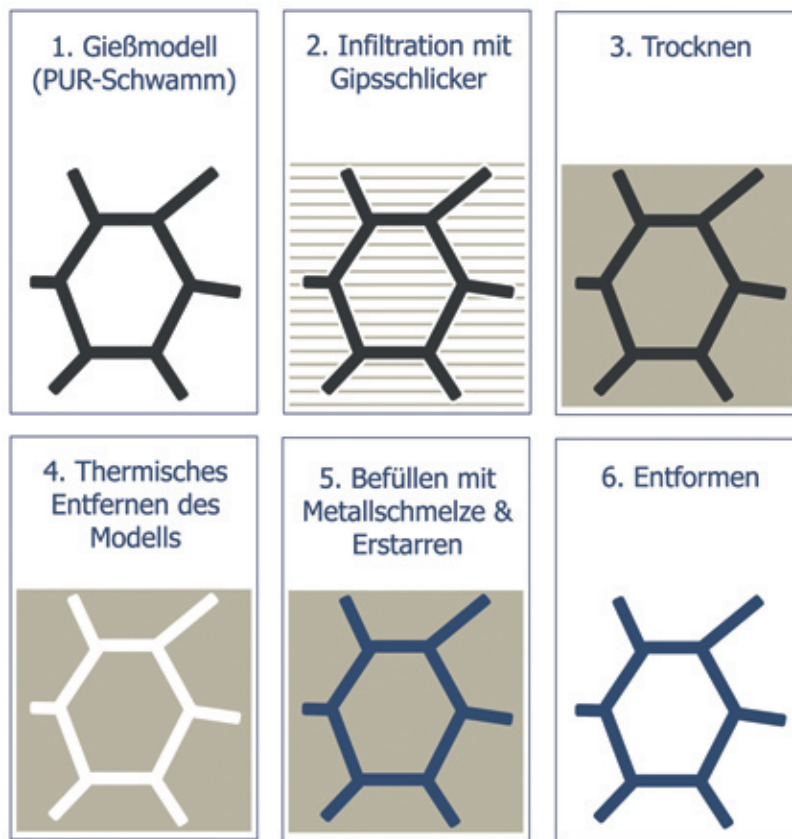


Abbildung 2.3: Prozessschritte des Feingussverfahrens zur Herstellung von Aluminium-Schäumen [10]

2.2 Galvanik

Die Beschichtung von Oberflächen mit metallischen Partikeln fand bereits vor vielen Jahrhunderten Anwendung. Verzierungen mit aufgebrachtem Blattgold waren damals schon begehrt. Mit der Entdeckung des Galvanismus vom italienischen Arzt Luigi Galvani im Jahre 1780 entwickelte sich im Laufe der Zeit die Möglichkeit elektrochemisch metallische Niederschläge auf Substraten abzuscheiden.

Mittlerweile hat sich die moderne Galvanotechnik zu einer der wichtigsten Methoden zur Beschichtung von Oberflächen entwickelt. Die Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit als auch an die mechanischen Eigenschaften sind im Laufe der letzten Jahrzehnte kontinuierlich gestiegen; hier bietet die Galvanotechnik das größte Spektrum.

Die Elektrodeposition, bzw. die kathodische Metallabscheidung, bietet die Möglichkeit, komplexe 3-dimensionale Objekte und Oberflächen mit einfachen und kostengünstigen Mitteln mit metallischen Filmen zu beschichten.

Im Allgemeinen wird diese Technik in drei Bereiche unterteilt:

- Dekorative Galvanotechnik
- Funktionelle Galvanotechnik
- Galvanoplastik

Im folgenden Kapitel wird die Theorie zur funktionellen Galvanotechnik näher erläutert.

2.2.1 Die kathodische Metallabscheidung

Die Galvanotechnik beruht auf der kathodischen Metallabscheidung aus einem wässrigen Elektrolyten oder Salzschnmelzen. Normalerweise werden wässrige Lösungen von Salzen des Metalls verwendet, welches auf dem kathodischen Substrat abgeschieden werden soll. Die metallische Abscheidung, auch Elektrokristallisation genannt, kann nur dann erfolgen, wenn genügend Elektronen zur Verfügung stehen, um positiv geladene Metallionen auf der Kathodenoberfläche zu reduzieren. Je nach Bezugsquelle der Elektronen wird unterschieden in:

- chemische Metallabscheidung
- elektrochemische Metallabscheidung

Bei Ersterem läuft die chemische Metallabscheidung ohne externe Spannungs- bzw. Stromquelle ab. Die hierfür notwendigen Elektrolyte für eine außenstromlose, chemische Metallabscheidung enthalten außer den löslichen Metallsalzen noch geeignete Reduktionsmittel, deren Aufgabe die Lieferung der Elektronen zur Reduktion der Metallionen ist [11]. Ein Vorteil dieses Reduktionsverfahrens besteht darin, dass auch nicht elektrisch leitfähige Materialien, wie Glas, Keramik oder Kunststoffe metallisiert werden können. Die wichtigsten chemischen Metallisierungsprozesse sind die chemische Vernickelung und die chemische Verkupferung.

Das grundlegende Prinzip einer elektrochemischen Abscheidung mittels äußerer Spannungsquelle wird in Abb. 2.4 dargestellt.

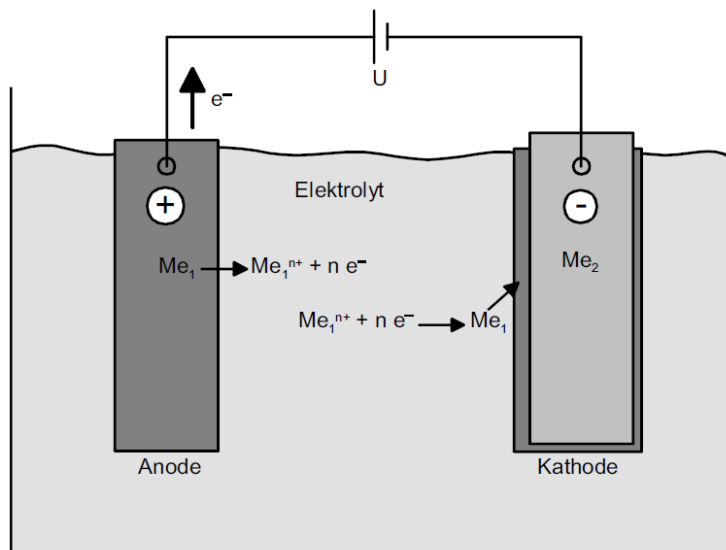


Abbildung 2.4: Schema der elektrochemischen Metallabscheidung im galvanischen Bad.

Die Kathode wird an den negativen Pol einer Gleichspannungsquelle angelegt, die Anode an den positiven. Die Kathode ist hierbei das zu beschichtende Substrat und muss, mindestens an der Oberfläche, elektrisch leitfähig sein. Die Anode besteht zu meist aus dem Material, welches auf der Kathode abgeschieden werden soll. Der Elektrolyt enthält Salze des abzuscheidenden Materials. Die Kombination aus Anode und Elektrolyt sorgt für eine stete Nachlieferung der benötigten Metallionen. Der Vorgang der Abscheidung erfolgt nach dem Faradayschen Gesetz, vgl. Kap 2.2.1.1. Es sind eine Vielzahl von Metallen elektrochemisch abscheidbar. Die Abscheidbarkeit hängt in der Regel von der Position des Elements innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe und der Tendenz, Überspannungen zu bilden ab, vgl. Abb. 2.5.

1 H Wasserstoff																	2 He Helium				
3 Li Lithium	4 Be Beryllium															5 B Bor	6 C Kohlenstoff	7 N Stickstoff	8 O Sauerstoff	9 F Fluor	10 Ne Neon
11 Na Natrium	12 Mg Magnesium															13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphor	16 S Schwefel	17 Cl Chlor	18 Ar Argon
19 K Kalium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titan	23 V Vanadium	24 Cr Chrom	25 Mn Mangan	26 Fe Eisen	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Kupfer	30 Zn Zink	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton				
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirkon	41 Nb Niob	42 Mo Molybdän	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silber	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Zinn	51 Sb Antimon	52 Te Tellur	53 I Jod	54 Xe Xenon				
55 Cs Cäsium	56 Ba Barium	57 La Lanthan	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantal	74 W Wolfram	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platin	79 Au Gold	80 Hg Quecksilber	81 Tl Thallium	82 Pb Blei	83 Bi Bismut	84 Po Polonium	85 At Astat	86 Rn Radon				
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Uut Ununtrium	114 Uuq Ununquadium	115 Uup Ununpentium	116 Uuh Ununhexium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium				

Abbildung 2.5: Elektrochemisch abscheidbare Metalle

Durch die Galvanotechnik lassen sich reine Metalle oder Legierungen in nahezu beliebiger Schichtdicke abscheiden. Die Eigenschaften dieser Schichten unterscheiden sich jedoch von metallurgisch hergestellten Metallen und Legierungen. Elektrochemisch hergestellte Schichten sind beispielsweise durchweg härter als die metallurgisch gewonnenen Metalle. Die Gründe hierfür liegen im mikroskopischen Gefügebau dieser Metallschichten.

Diese sind aufgrund des Abscheideprozesses sehr feinkristallin und daher aufgrund der Hall-Petch-Beziehung härter als metallurgische Schichten, die beim Auskristallisieren aus der Schmelze in der Regel keine Kristallite in dieser Größe erreichen.

Ein wichtiger physikalischer Effekt, den es bei der Galvanotechnik zu beachten gilt, ist der sogenannte Spitzeneffekt (vgl. Abb. 2.8). Das sich ausbildende elektrische Feld wird an den Ecken und Kanten der Kathode stark verzerrt und führt somit zu einer bevorzugten Position der abzuscheidenden Metallionen und damit zu vermehrtem

2 Theorie

Schichtwachstum, im Weiteren auch Wildwuchs genannt [12]. Diese ungleichmäßige Beschichtung steigt mit zunehmender Komplexität des Bauteils und erfordert konstruktive Maßnahmen zur Verringerung dieses Effekts.

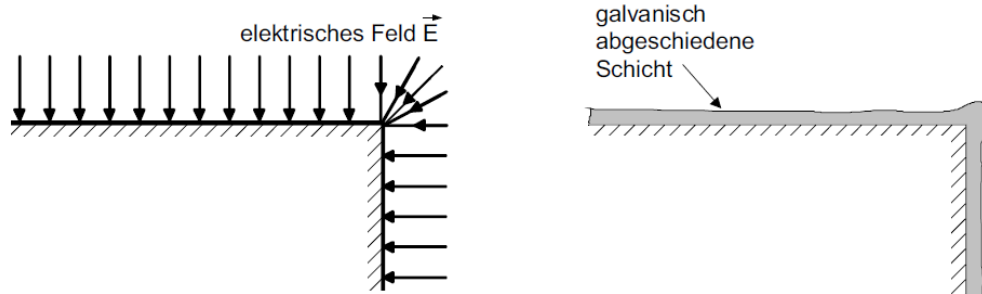


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Spitzeneffekts.

2.2.1.1 Die Faradayschen Gesetze

Das Faradaysche Gesetz, benannt nach Michael Faraday, beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und Stoffumsatz bei elektrochemischen Prozessen. Ursprünglich besteht dieses Gesetz aus zwei getrennten Gesetzen, die man jedoch mathematisch zu einem zusammenfassen kann.

- 1. Faradaysches Gesetz: Die Stoffmenge, die an einer Elektrode während der Elektrolyse abgeschieden wird, ist proportional zur elektrischen Ladung, die durch den Elektrolyten geschickt wird.
- 2. Faradaysches Gesetz: Die durch eine bestimmte Ladungsmenge abgeschiedene Masse eines Elements ist proportional zur Atommasse des abgeschiedenen Elements und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit

Die Bedingung um ein Mol eines einwertigen Ions abzuscheiden lautet wie folgt:

$$\frac{Q_1}{1 \text{ mol}} = e \times N_A = F \quad (2.2)$$

Um eine beliebige Stoffmenge eines z-wertigen Ions elektrolytisch abzuscheiden wird folgende Ladung benötigt:

$$Q = n \times z \times F \quad (2.3)$$

Da für die Masse m eines Stoffes gilt

$$m = M \times n \quad (2.4)$$

kann daraus das eigentliche Faradaygesetz gebildet werden:

$$m = \frac{M \times Q}{z \times F} \quad (2.5)$$

Durch weiteres Umformen erhält man eine Gleichung, welche die abgeschiedene Masse eines Stoffes in Abhängigkeit der Stromstärke und der Elektrolysezeit ergibt:

$$m = \frac{M \times I \times t}{z \times F} \quad (2.6)$$

Diese Gleichung ist essentiell, wenn es um eine korrekte Bestimmung der Abscheidungsparameter zum Erreichen einer Zielschichtdicke bei der elektrochemischen Abscheidung geht.

2.2.1.2 Stofftransportlimitierung

Durch die Reduktion von Metallionen an der Oberfläche der Kathode findet eine Verarmung an Metallionen unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche statt. Der Elektrolyt muss diese nachliefern. Dies geschieht entweder durch Diffusion, Migration oder Konvektion. Diese Stofftransportlimitierung führt bei einer Gleichstromelektrolyse zur Ausbildung einer Diffusionsschicht nahe der Elektrodenoberfläche [3]. Konvektion innerhalb des Elektrolyten sorgt für eine gleichmäßige Nachlieferung von Metallionen aus dem Inneren der Metallsalz-Lösung zur stationären Diffusionsschicht δ_S , welche sich analog zur Nernstschen Diffusionsschicht δ_N durch Entladung bzw. Reduktion der Metallionen an der Kathode ausbildet. δ_S ist begrenzt abhängig von der Diffusion und lässt sich durch Konvektion im Elektrolyten verkleinern. Abbildung 2.7 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Diffusionsschicht.

Berechnen lässt sich das Konzentrationsprofil der Nernstschen Diffusionsschicht mit dem 1. Fickschen Gesetz und der Approximation nach Nernst für ein lineares Konzentrationsprofil.

$$N = D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_\infty - c_s}{\delta_N} = k(c_\infty - c_s) \quad (2.7)$$

N ist der Diffusionsfluss, D der Diffusionskoeffizient und k der Stoffübergangskoeffizient. Wenn man von einer verlustfreien Stromausbeute ausgeht, verhält sich die Stromdichte j wie folgt:

$$j = zFN \quad (2.8)$$

z entspricht hierbei der Wertigkeit der Metallkationen. Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.7 in 2.8:

$$j = \frac{zFD(c_\infty - c_s)}{\delta_N} \quad (2.9)$$

Es zeigt sich, dass die Dicke der Diffusionsschicht von der Elektrolysedauer und dem Diffusionskoeffizienten abhängt, während sich die Stromdichte auf das Konzentrationsprofil der Metallionen in der Nernstschen Diffusionsschicht auswirkt. Mit stei-

2 Theorie

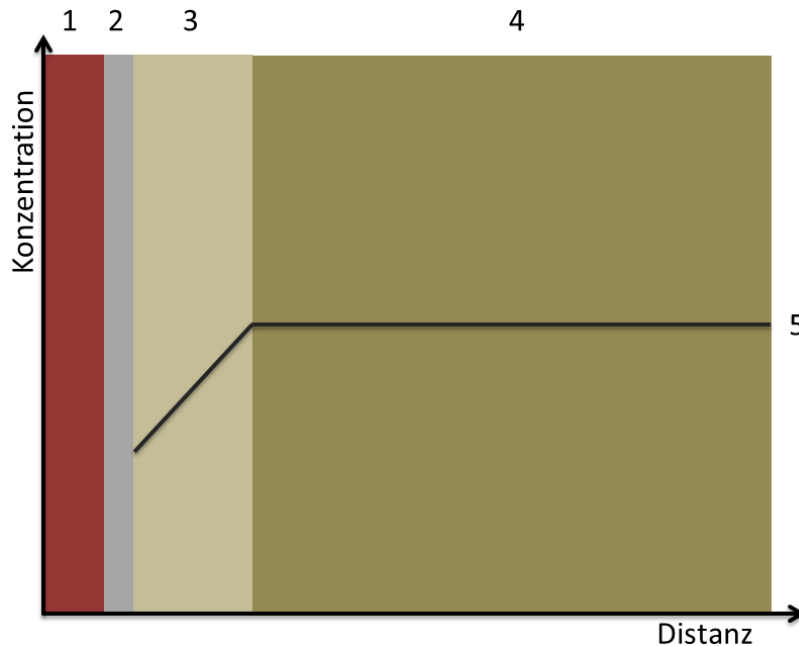


Abbildung 2.7: Diffusionsschicht auf Elektroden in Elektrolyten. 1: Elektrode; 2: Helmholtz-Schicht; 3: Nernstsche Diffusionsschicht; 4: Freie Elektrolytlösung; 5: Konzentrationsverlauf des Reaktanden.

gender Stromdichte sinkt die Konzentration c_s an der Oberfläche der Elektrode. Wird die Stromdichte weiter erhöht, wird entsprechend

$$j_{lim} = \frac{nFDc_{\infty}}{\delta_N} \quad (2.10)$$

eine Grenzstromdichte j_{lim} erreicht, bei der die Konzentration der Metallionen an der Elektrodenoberfläche gerade null wird. j_{lim} entspricht somit auch der maximalen Abscheiderate, die mit dem jeweiligen Metall möglich ist. In Gleichung 2.10 ist erkennbar, dass eine verbesserte Diffusion oder eine Verringerung der Diffusionsschichtdicke δ_N die maximale Grenzstromdichte verschieben und damit die Abscheiderate erhöhen können. Soweit es die Zusammensetzung des Elektrolyten ermöglicht, lässt sich die Abscheidetemperatur erhöhen, um die Diffusion durch Erhöhung des Diffusionskoeffizienten zu verbessern. Zur Reduzierung der Schichtdicke von δ_N kann eine verstärkte Elektrolytbewegung zur Verbesserung des Stoffaustauschs beitragen [3].

2.2.2 Elektrochemische Theorien zur Legierungsbildung

Stranski und Kossel haben 1952 bereits das Wachstum einer Kristallstruktur während einer elektrochemischen Abscheidung aus einem Einkomponenten-System beschrieben. Die dabei erklärten Einzelschritte Adsorption, Oberflächendiffusion und Stufendiffusion werden als Zwischenstadien der Metallatome während ihres Einbaus in den metallischen Festkörper betrachtet. Diese allgemeine Betrachtung ist allerdings für Legierungssysteme nur bedingt übertragbar[12][13].

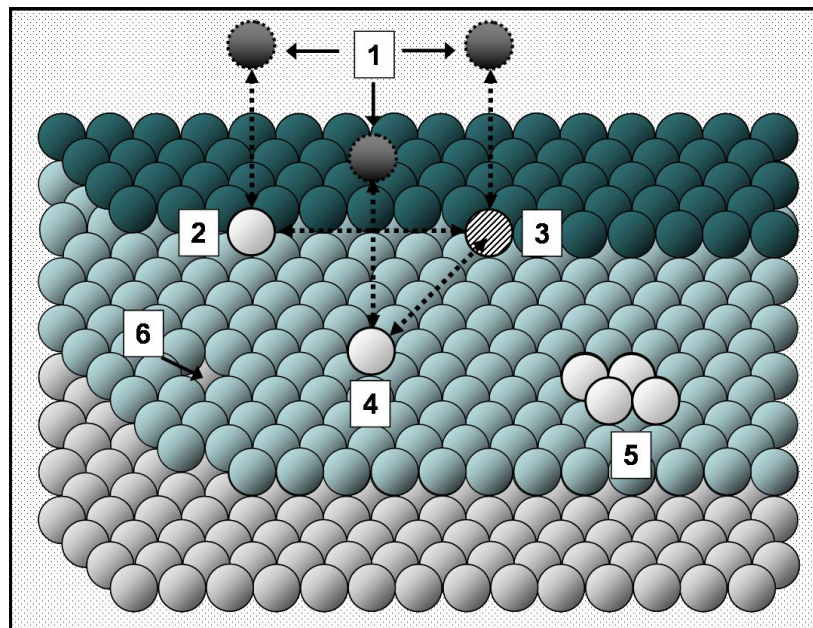


Abbildung 2.8: Kristallwachstum im Einkomponentensystem nach Stranski-Kossel. 1: solvatisierte Metallionen; 2: Stufenatom im GGW mit Desorption und Stufendiffusion; 3: Atom in der Halbkristallage im GGW mit Desorption, Stufen- und Terrassendiffusion; 4: Terrassenatom im GGW mit Desorption und Terrassendiffusion; 5: 2D Clusterwachstum; 6: Fehlstelle [12].

Es existieren bereits einige Ansätze um die Korrelationen zwischen Kristallisation, Strom-Spannungs-Verhalten und Legierungszusammensetzung zu erklären. Die meisten Arbeiten beschränken sich jedoch allein auf spezifische Systeme durch die Interpretation und Simulation von Polarisationskurven oder Keimbildungsprozesse. Deshalb ist das Interesse an einer allgemeingültigen Beschreibung, welche auf molekularer Basis beruht, besonders groß. Hervorzuheben sind hier vier Arbeiten zur elektrochemischen Legierungsabscheidung.

2.2.2.1 Theorie nach Brenner

Das Buch “Electrodeposition of Alloys” von A. Brenner aus dem Jahre 1963 konnte das Verständnis für die Legierungsabscheidung deutlich verbessern. Er klassifizierte nach verschiedenen Systemen, die auch heute noch ihre Gültigkeit besitzen. Die gewählten Definitionen und Klassifizierungen bestimmen deshalb immer noch den heutigen Sprachgebrauch bei der Charakterisierung von Legierungen.

Die elektrochemische Legierungsabscheidung wird in fünf Kategorien eingeteilt:

- regulär
- irregulär
- Gleichgewicht
- anomal
- induziert

Bei der regulären Legierungsabscheidung verläuft die Metallabscheidung für wenigstens eine Komponente unter Diffusionskontrolle. Sich verändernde Abscheidungsparameter wie Temperatur, Konvektion oder Stromdichte sorgen für eine Konzentrationsverschiebung in der Diffusionsschicht und damit auch in der resultierenden Legierungszusammensetzung[14].

Im Fall der irregulären Legierungsabscheidung spielen veränderte Abscheidungsparameter eine deutlich geringere Rolle und üben einen geringeren bis gar keinen Einfluss auf die Legierungszusammensetzung aus. Dies trifft bei Metallen zu, deren Gleichgewichtspotentiale ähnlich sind.

Ein Sonderfall ist hierbei allerdings die Bildung von Mischkristallphasen. Hierbei verhält sich das Abscheidungsverhalten irregulär, obwohl die thermodynamischen Gleichgewichtspotentiale beider Komponenten deutlich voneinander abweichen und eine reguläre Legierungsabscheidung zu erwarten wäre.

Bei der Gleichgewichts-Legierungsabscheidung verhält sich die Legierungszusammensetzung analog zu den Verhältnissen innerhalb des Elektrolyten. Dies ist ein seltenes Phänomen und erfordert neben ähnlichen Gleichgewichtspotentialen der Komponenten auch eine niedrige Stromdichte.

Wird bei der Legierungsbildung bevorzugt das unedlere Metall abgeschieden, handelt es sich um eine anomale Codeposition. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei bestimmten Elektrolytbedingungen und meist bei Systemen mit Elementen der Eisengruppe auf.

Wenn Legierungen mit Metallen abgeschieden werden sollen, die dank ihres Standardpotentials nicht alleine abscheidbar sind (z.B. Wolfram), wird dies als induzierte

Abscheidung bezeichnet. Der Anteil der coabgeschiedenen Komponenten ist stark von der Stromdichte und der Elektrolytkonvektion abhängig.

Bei der Betrachtung eines Legierungssystems wird dieses aufgrund seiner charakteristischen Eigenschaften in eine der fünf Brenner-Gruppen eingeteilt. Dies ermöglicht jedoch nur eine Klassifizierung, aber nicht die Erklärung für die auftretenden Phänomene. Dies wird durch Betrachten der vorliegenden Gleichgewichtspotentiale erreicht. Die nach Brenner definierten Gruppen geben keinen Ansatz für ein allgemein gültiges mechanistisches Modell zur Beschreibung der Legierungsbedingungen.

Eine eindeutige Zuordnung in eine der fünf Gruppen ist zudem nicht immer möglich, weshalb in der Literatur induzierte und anomale Legierungsbildung als "nicht-normale" und die drei verbleibenden Gruppen als "normale" Legierungsabscheidung zusammengefasst werden.

2.2.2.2 Theorie nach Milchev-Lacmann

Milchev und Lacmann entwickelten im Jahr 1990 eine Legierungstheorie am Beispiel der Clusterbildung während der Silber-Quecksilber-Abscheidung. Der Fokus lag hierbei auf den Wechselwirkungen zwischen den metallischen Komponenten und den gebildeten Kristallkeimen (Clustern) auf einer Platinsubstratoberfläche. Zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs wurde die Gesamtstromdichte j als Summe aller Partialstromdichten j_i der Komponenten eingeführt [15].

$$j = \sum_1^i j_i \quad \text{mit} \quad j_i = z_i F \frac{dn_i}{dt} \quad (2.11)$$

Zur Betrachtung der Gesamtstromdichte j für ein s -Komponentensystem bei dem Molenbruch ($x_i = n_i/n$ mit $n = \sum_1^s n_i$) ergibt sich folgende Gleichung:

$$j = nF \left[\left(\sum_1^s z_i x_i \right) \frac{d \ln n}{dt} + \sum_1^s z_i \frac{dx_i}{dt} \right] \quad (2.12)$$

Zur Beschreibung der sich ändernden Stoffmenge dn/dt des sich bildenden Legierungsclusters, erfolgte zunächst die Betrachtung des Volumens als Produkt der Molenbrüche und der molaren Volumen $V = n \sum_1^s x_i v_i$. Um den Clusterradius r und die Zusammensetzung zu verknüpfen, wurde das Kugelvolumen $V = n \times \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\gamma)$ unter Einfluss des Kontaktwinkels $\Phi(\gamma) = \frac{1}{2} - \frac{2}{4} \cos \gamma + \frac{1}{4} \cos^3 \gamma$ nach Young-Dupre angenommen. Die daraus resultierende Stoffmengenabhängigkeit wird zur detaillierten Beschreibung des zeitlichen Gesamtstromverlaufs genutzt.

$$n = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \phi(\gamma)}{\sum_1^s x_i v_i} \quad (2.13)$$

2 Theorie

Mit Gleichung 2.13 kann durch Einsetzen in Gleichung 2.12 das zeitliche Wachstum eines s-Komponentenclusters beschrieben werden.

$$j = \frac{4\pi r^3 \Phi(\gamma) F}{2 \sum_1^s x_i v_i} \left(\left(\sum_1^s z_i x_i \right) \frac{d}{dt} \left[\ln \frac{r^3 \Phi(\gamma)}{\sum_1^s x_i v_i} \right] + \sum_1^s z_i \frac{dx_i}{dt} \right) \quad (2.14)$$

Die Annahmen zur Beschreibung des Legierungsvorgangs zeigen eindeutig, dass aufgrund der zeitlichen Abhängigkeiten aller Parameter keine einfache Korrelation des vorgeschlagenen Modells mit experimentellen Daten möglich ist.

Außer den in Gleichung 2.14 beschriebenen Einflüssen der Legierungszusammensetzung auf die geometrischen Faktoren, Volumen und Kontaktwinkel, wurde weiterhin das Clusterwachstum unter einem kombinierten kinetisch-diffusionskontrollierten Zustand betrachtet.

Hierfür werden die Butler-Volmer-Gleichung für kinetisch-/ durchtrittskontrollierte Abscheidungen und das erste Fick'sche Gesetz für diffusionskontrollierte Abscheidungen unter der Annahme eines Einkomponenten-Systems kombiniert [16].

$$j = j_0 \left(\exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \right] \right) \quad (2.15)$$

Mit der Vereinfachung, dass für einen Zeitraum von ca. 5 Sekunden der Geometrieinfluss als konstant angenommen werden kann, ergibt sich die Gleichung

$$j = \left(\frac{r}{z F D c_o} \exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) + \frac{1}{j_0} \right)^{-1} \quad (2.16)$$

Durch Verwendung von Gleichung 2.15 wurde mit der Kenntnis des Durchtrittsfaktors α die Werte für die Austauschstromdichte j_0 und des Diffusionskoeffizienten D bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

Für analoge Bedingungen wurde Gleichung 2.16 vereinfacht, woraus sich nach Integration der Zusammenhang zwischen Clusterradius r und Gesamtstromdichte j für ein ausreichend klein gewähltes Zeitintervall $(t - t_0)$ ergibt.

$$r^3 = r_0^3 + \frac{3j[\nu_2 + (\nu_1 - \nu_2)x_1]}{4\pi\Phi(\gamma)F[z_2 + (z_1 - z_2)x_1]} \quad (2.17)$$

Der zeitliche Verlauf der Clusterentstehung, sowie des Wachstums wurden durch eine entsprechende Zellkonstruktion anhand von in situ Mikroskopaufnahmen dokumentiert. Die daraus bestimmten Werte bestätigten die geforderten Abhängigkeiten Austauschstromdichten, Diffusionskoeffizienten und Kontaktwinkel.

Trotz dieser eindrucksvollen Ergebnisse konnte auch aus diesem spezifischen Modell keine allgemein gültige Beschreibung der elektrochemischen Legierungsabscheidung abgeleitet werden. Dies ist mit der starken zeitlichen Abhängigkeit aller verwendeten Parameter begründet. Weiterhin konnten mit Blick auf die Legierungszusammensetzung nur für unterschiedliche Metallkonzentrationen die postulierten Zusammenhänge von Clustervolumen und Gesamtstromdichte bestätigt werden. Die Verbindung mit der Legierungszusammensetzung und dem Metallverhältnis im Elektrolyten wurde nicht hergestellt [17].

2.2.2.3 Theorie nach Landolt

Die Theorie nach Landolt stützt sich ebenfalls wie Milchev und Lacmann auf die Butler-Volmer-Gleichung und das Fick'sche Diffusionsgesetz. Der Einfluss der Keimbildung konnte durch entsprechend gewählte Parameter der Abscheidung für das untersuchte System (Kupfer-Nickel) vernachlässigt werden. Dieses Modell basiert auf der Kenntnis aller Komplexbildungskonstanten für die zu erwartenden Metallkomplexe und deren Diffusionskoeffizienten. Die Betrachtung von Metall-Aquo-Komplexen war zusätzlich notwendig für den Fall der geringeren Zitrat-Konzentration gegenüber der Gesamtmetall-Konzentration. Mit Einbezug aller Gleichgewichtskonstanten und Diffusionskoeffizienten konnten experimentell ermittelte Polarisationskurven zur Kupfer-Nickel-Legierungsabscheidung simuliert werden. Zusätzlich konnte demonstriert werden wie die Bulk-Konzentrationen aller freien und zitratkomplexierten Metallionen und damit die Partialstromdichten zum Gesamtstrom beitragen. Analog durchgeführte Simulationen zur Legierungsbildung korrelierten mit den experimentellen Werten und konnten somit dieses Modell bestätigen [18][19].

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Klärung des Einflusses der Komplexbildner-Konzentration auf die Strom-Spannungs-Charakteristik. Hierbei war zu erkennen, dass selbst große Änderungen im Strom-Spannungs-Verhalten nur sehr geringe Änderungen in der Legierungszusammensetzung bewirkten. Da allerdings keine Experimente zum Verhalten der Legierungsbildung bei unterschiedlichen Metallkonzentrationen im Elektrolyten durchgeführt wurden, kann bei diesem Modell auch keine allgemeine Gültigkeit festgestellt werden[20].

2.2.2.4 Theorie nach Plieth

W. Plieth et al. hat ein Modell entwickelt, welches über einen allgemeinen Ansatz versucht, die elektrochemische Legierungsabscheidung zu beschreiben. Die Gleichgewichtspotentiale werden hierbei nicht beachtet. Stattdessen werden sehr schnelle Adsorptions- und Desorptionsvorgänge der Metallionen an der Kathode angenommen und durch die Kinetik dieser Vorgänge die Legierungszusammensetzung bestimmt [21].

Basis dieser Betrachtung ist das Stranski-Kossel-Modell. Für die Legierungsabscheidung wurde die Halbkristalllage als Zentrum des Kristallwachstums angenommen. Die Geschwindigkeitskonstanten (k_1 , k_2 , k_3) der möglichen Separationsvorgänge können aufgrund dieser Startposition als k_{sep} zusammengefasst werden. Somit kann aus der Anzahl der Metallionen in der Halbkristalllage (Me_{ksp}) und k_{sep} die Separationsgeschwindigkeit r_{sep} bestimmt werden.

$$r_{sep} = k_{sep} \times Me_{ksp} \quad (2.18)$$

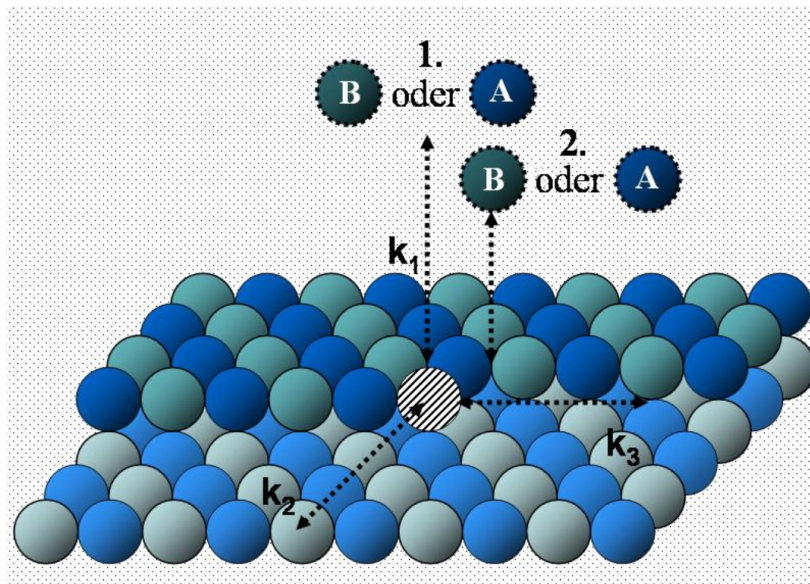


Abbildung 2.9: Kristallwachstum im Zweikomponentensystem nach Stranski-Kossel. Geschwindigkeitskonstanten für Desorption aus der Halbkristalllage: k_1 direkte Desorption in Lösung, k_2 Desorption durch Terrassendiffusion, k_3 Desorption durch Stufendiffusion [12].

k_{sep}^{-1} ist als mittlere Verweilzeit τ eines Metallions in der Halbkristalllage definiert und damit proportional zur Wahrscheinlichkeit für die vollständige Entladung und dem Einbau ins Kristallgitter. Beim Betrachten einer Legierungsabscheidung mit den Komponenten A und B zeigt jedes Metallion einen spezifischen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption aus der Halbkristalllage ($k_{sep,A}$, $k_{sep,B}$) und damit auch unterschiedliche Werte für die Verweilzeit.

Die Berechnung der vorgeschlagenen Verweilzeiten der Metallatome in der Position der Halbkristalllage, mit Einbezug der atomaren Bindungsverhältnisse konnte mit Grundlagenuntersuchungen bestätigt werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die thermodynamisch basierten Werte mit den experimentellen Untersuchungen zur Unterpotentialabscheidung an Einkristalloberflächen korrelieren. Die von Plieth et al. bestimmten Verweilzeiten der Metallatome liegen bei Silber-Blei und Nickel-Aluminium in einem Bereich von $10^{-1} s$ bis $10^{-7} s$ und legen durch ihre Kinetik die resultierende Legierungszusammensetzung fest.

Zur Überprüfung der vorgeschlagenen Mechanismen wurden Vereinfachungen für binäre Legierungsabscheidungen durchgeführt.

Die chemische Charakteristik der Halbkristalllage A^* bzw. B^* wird durch das zuletzt eingebaute Metallion A bzw. B bestimmt. Alle zuvor eingebauten Metallionen gelten

als vernachlässigbar. Die Verweilzeiten der ad-Atome A und B in der Halbkristalllage werden dabei durch ihre spezifischen Wechselwirkungen mit der chemischen Umgebung bestimmt.

$$A^* A \rightleftharpoons AA^* \quad K_{AA} = \frac{k_{AA,Adsorption}}{k_{AA,Desorption}} = \frac{[AA^*]}{([A^*][A])} \quad (2.19)$$

$$A^* B \rightleftharpoons AB^* \quad K_{AB} = \frac{k_{AB,Adsorption}}{k_{AB,Desorption}} = \frac{[AB^*]}{([A^*][B])} \quad (2.20)$$

$$B^* B \rightleftharpoons BB^* \quad K_{BB} = \frac{k_{BB,Adsorption}}{k_{BB,Desorption}} = \frac{[BB^*]}{([B^*][B])} \quad (2.21)$$

$$B^* A \rightleftharpoons BA^* \quad K_{BA} = \frac{k_{BA,Adsorption}}{k_{BA,Desorption}} = \frac{[BA^*]}{([B^*][A])} \quad (2.22)$$

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge der Elektrolytmetallionen A und B stehen an den Halbkristalllagen A^* und B^* in Konkurrenz und stellen laut Massenwirkungsgesetz ein dynamisches Gleichgewicht dar. Die Gleichgewichtskonstanten K_{ij} spiegeln die spezifische Affinität der Metallionen zu den jeweiligen Halbkristalllagen wider.

Dank der getroffenen Annahmen lässt sich die Theorie der Markov-Ketten verwenden. Hierbei kann man die Wahrscheinlichkeit P einer binären Legierungsbildung in Form einer Matrix aus den Wahrscheinlichkeiten der Einzelereignisse darstellen.

$$P = \begin{bmatrix} p_{AA} & p_{AB} \\ p_{BA} & p_{BB} \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

Im Falle der Legierungsabscheidung bis hin zu großen Schichtdicken kann angenommen werden, dass die experimentell bestimmten Molenbrüche x_A und x_B der Legierungen mit den Wahrscheinlichkeiten p_A und p_B aus der Grenzwertermittlung der Übergangsmatrix konvergieren.

$$\begin{bmatrix} p_A & p_B \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} p_{AA}^{-1} & p_{AB} \\ p_{BA} & p_{BB}^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

Nach der Matrizenmultiplikation und Substitution von p_B mit $(1 - p_A)$ können die Wahrscheinlichkeiten der Legierungskomponenten berechnet werden.

$$p_A = x_A = \frac{p_{BA}}{p_{AB} + p_{BA}} \quad \text{bzw.} \quad p_B = x_B = \frac{p_{AB}}{p_{AB} + p_{BA}} \quad (2.25)$$

Dies führt wiederum zu

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{p_{BA}}{p_{AB}} \quad (2.26)$$

2 Theorie

Über die Gleichgewichtskonstanten können die Wahrscheinlichkeiten ausgerechnet werden:

$$p_{AB} = \frac{[AB^*]}{[AA^*] + [AB^*]} = \frac{K_{AB} \times c_B}{(K_{AA} \times c_A + K_{AB} \times c_B)} = \frac{g_{AB} \times c_B}{c_A + g_{AB} \times c_B} \quad (2.27)$$

$$p_{BA} = \frac{[BA^*]}{[BB^*] + [BA^*]} = \frac{K_{BA} \times c_A}{(K_{BB} \times c_B + K_{BA} \times c_A)} = \frac{g_{BA} \times c_A}{c_B + g_{BA} \times c_A} \quad (2.28)$$

Setzt man nun die Wahrscheinlichkeiten in Gleichung 2.26 ein, erhält man die sogenannte Finemann-Ross-Gleichung.

$$\frac{v-1}{w} = g_{AB}^{-1} - \frac{v}{w^2} g_{BA}^{-1} \quad (2.29)$$

w ist hierbei das Verhältnis der Elektrolytkomponenten $\frac{c_A}{c_B}$, v das Legierungsverhältnis $\frac{x_A}{x_B}$. $g_{AB} = \frac{K_{AB}}{K_{AA}}$ und $g_{BA} = \frac{K_{BA}}{K_{BB}}$ sind die elementaren Selektivitätskonstanten und sind weiter charakteristisch für das betrachtete Elektrolytsystem und die daraus möglichen Legierungsabscheidungen.

Bei einem AB Legierungssystem muss davon ausgegangen werden, dass die Abscheidung des reinen Elements B nicht möglich ist. Somit ergibt sich für die Annahme einer unendlich kleinen Gleichgewichtskonstante K_{BB} ein entsprechend großer Wert g_{BA} und eine dementsprechende Abschätzung. Für g_{AB} kann wiederum ein vereinfachter Zusammenhang aus der Übergangsmatrix ermittelt werden.

$$v = 1 + g_{AB}^{-1} w \quad (2.30)$$

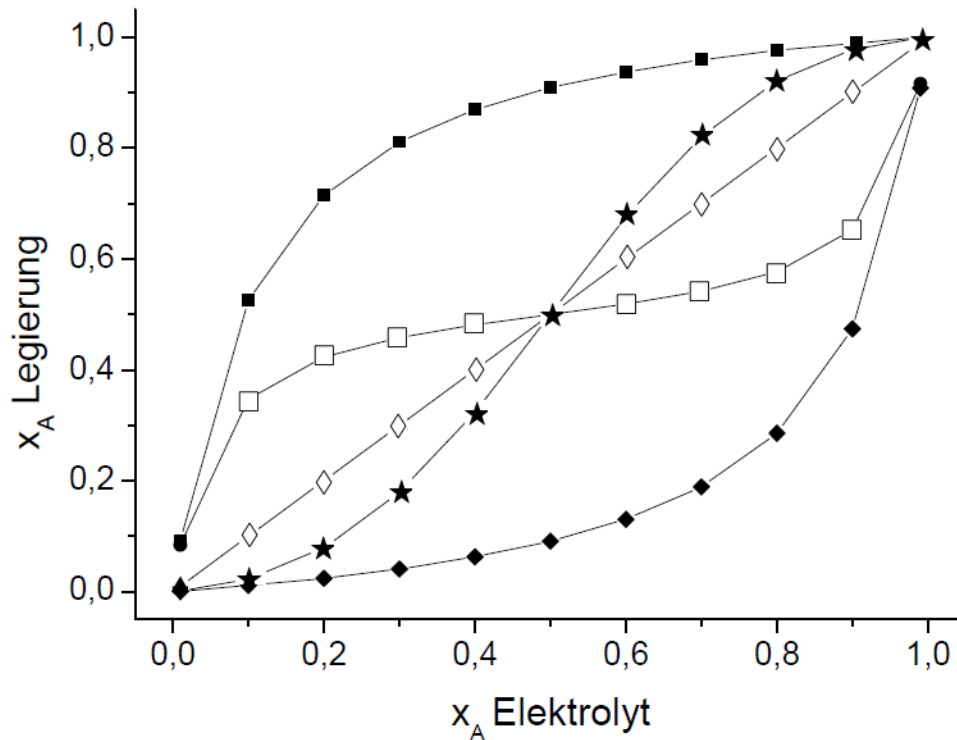


Abbildung 2.10: Abhängigkeit des Molenbruchs x_A in der Legierung vom Molenbruch im Elektrolyten für verschiedene Selektivitätskoeffizienten: - ■- $g_{AB} = 0, 1; g_{BA} = 10$; - □- $g_{AB} = g_{BA} = 0, 1$; ◇ $g_{AB} = g_{BA} = 1$; - ★- $g_{AB} = g_{BA} = 10$; - ◆- $g_{AB} = 10; g_{BA} = 0, 1$;

Wenn nun die Metallverhältnisse im Elektrolyten variiert und die restlichen Abscheidungsparameter (Temperatur, Stromdichte, Additivkonzentration, etc.) konstant gehalten werden, können die Werte nach Gleichung 2.29 und 2.30 aufgetragen werden.

Leichte Variationen in den Stromdichten und Gesamtmetallkonzentrationen lassen nur geringe Änderungen in den Selektivitätskonstanten erwarten. Änderungen in Temperatur, Zusammensetzung des Grundelektrolyten, sowie der Additive stellen jedoch einen starken Eingriff dar und führen dementsprechend zur Beeinflussung der Adsorptions-Desorptions-Reaktionen und damit zur Veränderung der Legierungszusammensetzung und Selektivitätskonstanten.

Trotzdem hat das Modell von Plieth et al. einen entscheidenden Vorteil gegenüber den vorherigen genannten Modellen. Der quantitative Zusammenhang zwischen Elektrolytkonzentration und resultierender Legierungszusammensetzung für binäre Sys-

2 Theorie

teme ist im Allgemeinen gültig, was bereits an Literaturdaten für gängige Legierungssysteme bewiesen wurde. Im Gegensatz zur den Modellen von Milchev-Lacmann und Landolt wurde in diesem Modell jedoch die Butler-Volmer-Gleichung noch nicht integriert.

2.2.3 Poröse Elektroden

Schäume sind hochporöse Materialien mit herausragenden mechanischen Eigenschaften und einem hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Porositäten von bis zu 97%, welche sich beispielsweise durch die Archimedes Methode bestimmen lassen, sind keine Seltenheit. Verwendung finden diese Elektroden unter anderem in Nickel-Metallhydrid-Batterien oder in Brennstoffzellen.

Allerdings stellt die elektrochemische Beschichtung dieser Materialien die Galvanotechnik vor große Herausforderungen. Euler et al. (1960) untersuchten die Stromverteilung in porösen Braunsteinelektroden mit Porositäten von 50% und stellten dabei eine starke Schwankung der Stromstärke innerhalb einer kleinen Probe mit lediglich 10 mm Dicke fest. Abb. 2.11 zeigt den Verlauf der Stromstärke über die Dicke bei unterschiedlichen Stromdichten [22].

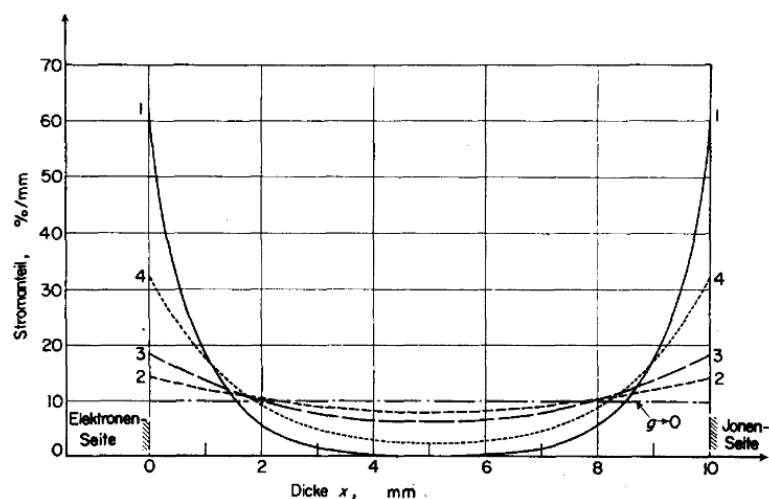


Abbildung 2.11: Verteilung des Umwandlungsstroms in einer porösen Braunstein-Rußelektrode. 1: Stromdichte 0,1 mA/cm²; 2: 0,3 mA/cm²; 3: 15 mA/cm²; 4: 80 mA/cm² [22]

Zu erkennen ist ein starker Stromabfall von den äußeren Flächen zum Zentrum hin, welcher von den Stromdichten abhängt.

Ein ähnliches Phänomen konnten auch Hibbard et al. (2009) bei der elektrochemischen Beschichtung von Polyurethanschäumen mit nanokristallinem Nickel entdecken. Die Schichtdicke variierte bei der verwendeten 12,7 mm dicken Probe von außen nach innen um den Faktor 2, war also im Zentrum nur halb so dick, wie an den freiliegenden Flächen [4]. Abbildung 2.13 zeigt ein Schliffbild der gesamten Schaumprobe und eindeutig die unterschiedlichen Schichtdicken.



Abbildung 2.12: Beschichtete n-Ni/Al-Schaumprobe [4].

2 Theorie

Die Beschichtung von Aluminiumschäumen dagegen mit nanokristallinem Nickel zeigte ähnliche Tendenzen bei der Schichtthomognität, jedoch mit einem im Mittel geringeren Faktor [3].

Die Messung der Magnetflussdichte und der daraus korrelierenden Schichtdicke an Ni/Al-Hybridschäumen gibt diese Ergebnisse ebenfalls wieder.

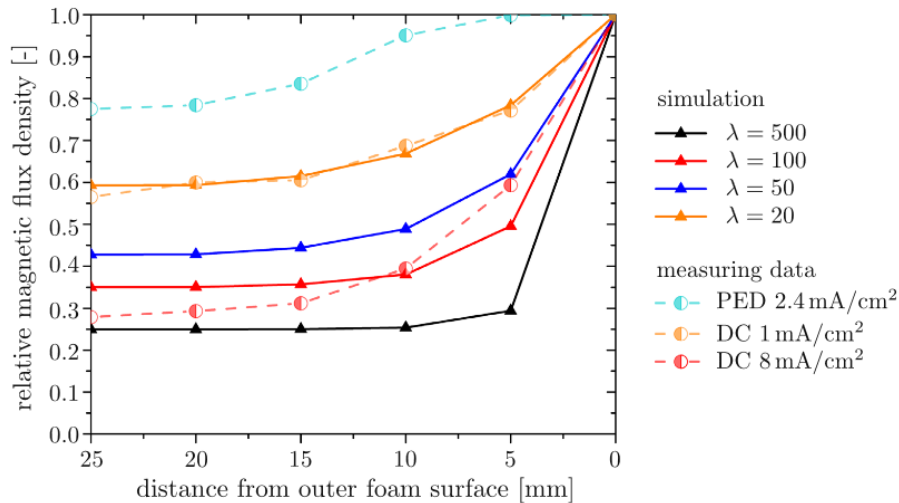


Abbildung 2.13: Relative magnetische Flussdichte-Verteilung als eine Funktion der Position im Schaum; Messung und Simulation. [23].

Auch Masliy et al. (2015) untersuchten die Stromdichteverteilung in einer porösen Elektrode und stellten dabei fest, dass niedrige Stromdichten zu einem weniger großen Gradienten führten, ebenso wie ein erhöhter Elektrolytfluss durch die Elektrode. Dennoch ließ sich dieser Effekt nicht vollständig beseitigen [24]. Somit stellt sich nicht nur die Stofftransportlimitierung, sondern auch die Stromdichteverteilung innerhalb eines porösen Materials als eine Kernproblematik dar.

2.3 Grundlagen der technischen Mechanik

Die Basis der Belastung und einer einhergehenden Verformung eines Materials ist die Schubspannung σ . Diese ist definiert als eine Kraft F , welche auf eine infinitesimale Fläche A eines Körpers wirkt und somit die Einheit N/mm^2 besitzt und ein Maß für die Beanspruchung eines Materials ist [25].

$$\sigma = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{F}{A} \quad (2.31)$$

Unterschieden wird zusätzlich in Normalspannungen, welche senkrecht und Schubspannungen, welche tangential zur Fläche wirken. Bei dem Fall, dass die Spannung weder senkrecht noch tangential wirken, muss ein Spannungstensor gebildet werden, welcher mittels Matrix dargestellt wird.

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

Wird ein Körper durch eine Belastung verformt, wird dies als Dehnung ϵ beschrieben. Sie gilt als Maß für die Verformung eines Materials. Wenn man von einer konstanten Verformung der gesamten Probe ausgeht, wird folgende Formel angewandt:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.33)$$

Sollte die Probe keine konstante Querschnittsfläche aufweisen oder Volumenkräfte wirken, wird die Dehnung ortsbezogen betrachtet. Hierbei wird dann nur ein Element der Probe mit der Länge dx gewählt. Bei der Deformierung der Probe werden die Querschnitte um u verschoben.

$$\epsilon(x) = \frac{du}{dx} \quad (2.34)$$

Die Verzerrungsgeschwindigkeit ist definiert als:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} \quad (2.35)$$

Die Querkontraktionszahl ν ist das Verhältnis aus relativer Dickenänderung zu relativer Längenänderung bei Einwirkung einer äußeren Kraft [26].

$$\nu = - \frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} \quad (2.36)$$

2.3.1 Makroskopisches Materialverhalten

Um das genaue Materialverhalten von Werkstoffen zu bestimmen behilft man sich mit einachsigen Zug-, Druck und Schubversuchen. Für weitere Charakterisierungen gibt es auch noch eine Reihe bi- und triaxialer Versuche[27]. Aus diesen Versuchen erhält man Spannungs-Dehnungs-Linien, welche dann letztlich Aufschluss über die Materialcharakteristik geben [28]. Unterteilt wird grundsätzlich in drei Gruppen nicht-linearen Materialverhaltens:

- Elastizität
- Plastizität
- Schädigung

Eine schematische Darstellung der verschiedenen Materialverhalten, aufgetragen in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm, findet sich in Abbildung 2.14.

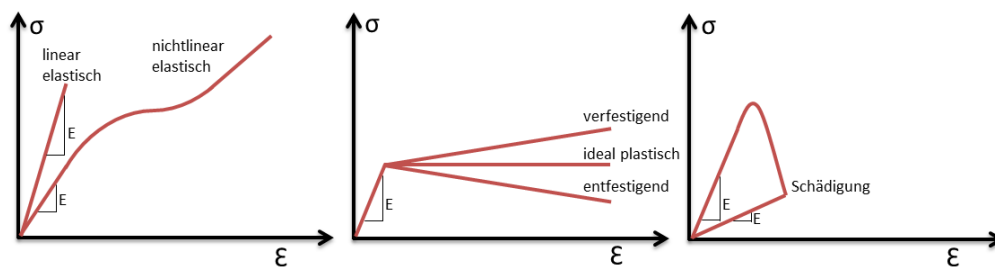


Abbildung 2.14: Grundtypen verschiedener, eindimensionaler Materialcharaktere.

Elastisches Verhalten zeigt eine reversible Verformung ohne Hysterese bei quasistatischen Belastungen [29]. Bei idealer Plastizität tritt nach Erreichen einer materialabhängigen Spannung eine plastische Verformung auf. Bei der Verfestigung eines Werkstoffs muss immer mehr Kraft zur Verformung aufgebracht werden, bei der Entfestigung ist das Gegenteil der Fall. Ohne Verfestigung kann sich das Material bei konstantem Kraftaufwand weiter verformen. Bei der Schädigung nehmen die mechanischen Eigenschaften aufgrund von chemischer, physikalischer oder thermischer Belastung ab. Bei vollständiger Entlastung springt das Material wieder in seine Ursprungsform zurück. Da die genannten Fälle nur für Ideale gelten, treten bei realen Werkstoffen kombinierte Materialverhalten auf, z.B. die sogenannte Elasto-Plastizität.

2.3.2 Elasto-Plastizitätstheorie

Um ein Verständnis für das mechanische Verhalten in Kapitel 9.3.1 zu schaffen, wird hier kurz die Theorie der Elasto-Plastizität erläutert. In einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigen Hybrid- bzw. Metallschäume ein elastisch-plastisches Verhalten. Die Ursache liegt in der zellulären Struktur des Materials. Bei einachsigen Zug-, sowie Druckversuchen verhält sich das Material elastisch bis eine bestimmte Fließspannung (Plastic Collapse Stress (PCS)) erreicht ist. Im Anschluss folgt der sogenannten Plastic Collapse, bei dem eine erste Pore kollabiert [30]. Danach folgt ein plastisches Verhalten bei dem die Verformung irreversibel auftritt. Während dieser plastischen Verformung verläuft die Spannung je nach Beschichtungsgradienten auf einer Art Plateau, bleibt also relativ konstant bzw. steigt leicht an mit steigender Verzerrung. Abbildung 2.15 zeigt ein solches elastisch-plastisches Verhalten in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

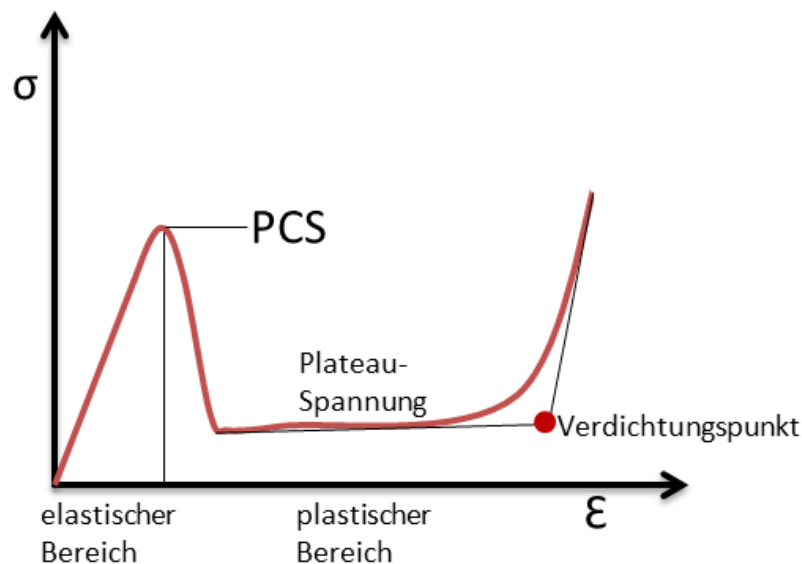


Abbildung 2.15: Schematischer Spannungsverlauf eines Hybridschaums.

3 Materialien & Methoden

3.1 Polymerschäum

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Typen von Polymerschäumen verwendet. Zum einen reine Polyurethanschäume der Saarschaum GmbH & Co. KG aus Kirkel in den Abmessungen 10 ppi und 40 mm Stärke, 20 ppi und 20 mm Stärke, sowie 30 ppi und 15 mm Stärke. Die zweite Variante sind Polyurethanschäume mit einer dünnen Kohlenstoffschicht der Limburger Firma ISP GmbH & Co. KG mit 20 ppi und 20 mm Stärke.

3.2 Aluminiumschaum

Zu Beginn der Arbeit wurden Aluminiumschäume mit 20 ppi und 20 mm Stärke, sowie 10 ppi Würfel mit einer Kantenlänge von 40 mm der Firma m.pore GmbH aus Dresden verwendet, welche jedoch aufgrund von Lieferunfähigkeit nicht weiter verwendet werden konnten.

3.3 Elektrolyt

Sämtliche elektrochemische Abscheidungen dieser Arbeit wurden in einem verdünnten Nickelsulfamat-Elektrolyten mit 110 g/L Nickel der Firma Enthone® GmbH durchgeführt. Zusätzlich wurden 35 g/L Borsäure als Puffer und 5 g/L Nickelchlorid hinzugefügt. Als Netzmittel wurden 0,1 g/L Barret N von Candorchemie® GmbH verwendet.

Der Hauptmetalllieferant ist Nickelsulfamat-4-hydrat ($Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot (H_2O)_4$). Nickelchlorid erhöht die Anodenlöslichkeit. Nickelsulfamat dissoziiert in dieser wässrigen Lösung zu Ni^{2+} und $(SO_3NH_2)^-$ Ionen. Während sich die Nickelionen an der Kathode zu elementarem Nickel reduzieren, wandern die Sulfamat-Ionen zur Nickel-Anode und bilden dort unter Verbrauch der Anode neues Nickelsulfamat.

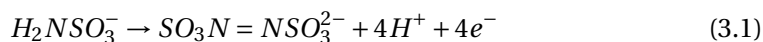
Der Vorteil dieser Badzusammensetzung ist die Möglichkeit sehr metallreiche Bänder anzusetzen, da Nickelsulfamat eine hohe Wasserlöslichkeit besitzt. Zusätzlich ermöglicht dieser Elektrolyt dicke und spannungsfreie Schichten abzuscheiden, die auch noch sehr duktil, sowie korrosions- und verschleißarm sind [31].

Das Ansetzen des Elektrolyts muss in einer definierten Reihenfolge durchgeführt werden, um die vollständige Löslichkeit aller Komponenten zu gewährleisten. Die Borsäure wird in destilliertem Wasser bei 50 °C gelöst, anschließend auf 40 °C heruntergekühlt und das Nickelchlorid darin gelöst. Im Anschluss wird das Nickelsulfamat-Konzentrat hinzugefügt, auf das gewünschte Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt und das Netzmittel hinzugefügt. Im Falle der Legierungsabscheidung müssen sämtliche Metallsalze vor der Zugabe des Netzmittels hinzugefügt werden.

3.3.1 Elektrolytpflege

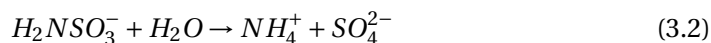
Die kontinuierliche Wartung und Pflege eines Elektrolyten muss gewährleistet sein, um die Qualität der abgeschiedenen Schichten mehrere Monate konstant halten zu können. Neben des Ausgleichens des Wasserverlusts durch Verdunstung muss der Nickelsulfamat-Elektrolyt durchgehend filtriert werden, da dieser sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagiert. Dies geschieht im Normalbetrieb durch eine 10 µm Polypropylen Filterkerze der Firma MTS & APIC® Filter GmbH. Die fünffache Volumen des gesamten Badinhalts (ca. 450 L) wird pro Tag mindestens durch den Filter gepumpt, um eine ausreichende Reinigungswirkung zu erzielen.

Polarisierende und unlösliche Anoden führen zur Bildung von Azodisulfonat, was als Glanzbildner wirkt, den Schwefelgehalt in der Abscheidung erhöht und zu unerwünschten Druckspannungen beiträgt [32].



Um dieses organische, unerwünschte Nebenprodukt zu entfernen wird nach zehn Abscheidungen im großen Bad und nach fünf Abscheidungen in kleinerem Maßstab eine Filterung mit Aktivkohle-Filterkerzen durchgeführt. Dies entfernt zusätzlich zu organischen Abfallprodukten auch das Tensid, welches somit wieder zugesetzt werden muss.

Die Abscheidetemperatur beträgt 40 °C und sollte nicht bzw. nur geringfügig überschritten werden, da sich der Elektrolyt ab 50 °C zu $(NH_4)_2SO_4$ beginnt zu zersetzen. Das selbe geschieht bei pH-Werten unter 2,5 und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften negativ.



3.4 Atomemissionspektrometrie

Zu den empfindlichsten und nachweisstärksten Methoden der modernen analytischen Chemie zählen die Verfahren der optischen Atomspektrometrie. Dazu gehören vor allem die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und die optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES). Bei diesen Verfahren muss die Probe in atomaren Dampf überführt werden. Je vollständiger dies geschieht, um so höher ist die Empfindlichkeit und um so geringer die Gefahr chemischer Interferenzen, d.h. Störungen des Messsignals z.B. aufgrund von Molekülabsorption oder Lichtstreuung. Die in der AAS benutzten Verfahren sind hinlänglich bekannt. Der dort nutzbare Temperaturbereich in der Flamme oder im Graphitofen reicht bis maximal 3000°C. In diesem Bereich liegen die Atome, nach der Boltzmann-Verteilung, zum überwiegenden Teil im Grundzustand vor, so dass die Absorption vom Grundzustand aus gemessen wird. Die Beschränkung auf diesen relativ niedrigen Temperaturbereich bringt jedoch analytische Probleme, da die Atomisierung meist unvollständig ist und in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung schwankt.

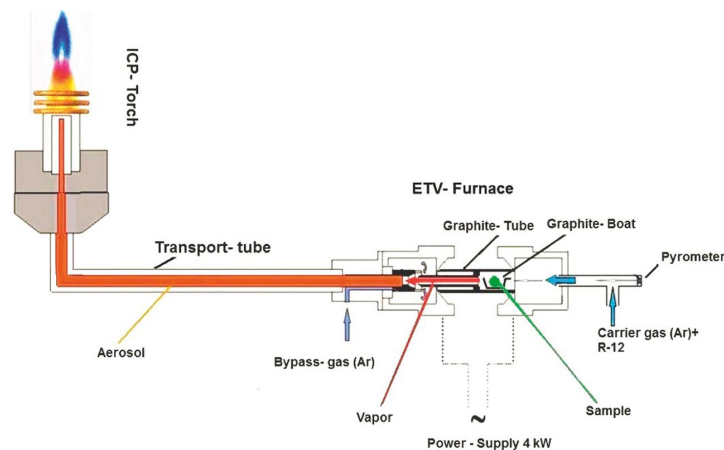


Abbildung 3.1: Skizzierter Aufbau eines Atomemissionsspektrometers[33].

Bei der ICP-OES wird das Probenmaterial nach der Zerstäubung in den heißen Kern eines Plasmas injiziert. Dieses Plasma ist einer chemischen Flamme sehr ähnlich. Es handelt sich um ein in konzentrischen Quarzröhren brennendes, sehr heißes Argonplasma, dem die Energie auf elektrischem Weg von einem Hochfrequenzgenerator über eine Induktionsspule zugeführt wird. Das auf verschiedene Weise gewonnene Aerosol passiert einen Tunnel, der von einem ringförmigen Plasma hoher Temperatur (ca. 10000°C) umgeben ist. Während der Verweildauer der Probenartikel im heißen Plasma werden diese atomisiert und angeregt, so dass sie durch ihre Strahlenemission quantitativ und qualitativ nachgewiesen werden können. Der Grad der Atomisierung, auch von suspendierten Partikeln, ist durch die hohe Temperatur und die relativ lange Verweilzeit im Plasma größer und die Bildung von Oxiden wegen der Edelgasatmosphäre geringer als bei anderen Anregungsverfahren. Dadurch lassen sich aber auch schwer anregbare Elemente wie z.B. Bor und Phosphor nachweisen und bestimmen [34].

3.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray diffraction, kurz XRD) dient zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Identifizierung von kristallinen Substanzen, Quantifizierung von Gemischen und zur Bestimmung langreichweitiger Ordnung in Materialien wie beispielsweise Mikrophasen. Mit einem zeitlich periodischen Feld mit der Feldstärke \vec{E} wird ein zeitlich variables Magnetfeld erzeugt, welches die Feldstärke \vec{B} besitzt. Dieses Magnetfeld baut wiederum ein veränderliches elektrisches Feld auf. \vec{E} und \vec{B} sind senkrecht zueinander und schwingen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und dabei um 90° phasenverschoben. Diese beiden Felder sind Träger der elektromagnetischen Energie. Röntgenstrahlen sind somit elektromagnetische, masselose Strahlen mit der

3 Materialien & Methoden

Wellenlänge λ von etwa 10^{-3} bis 10^1 nm, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet. Zur ihrer Ausbreitung wird kein Transportmedium benötigt. Die üblichen technisch relevanten Energiebereiche der Strahlung liegen zwischen 3 keV und 500 keV. Mittlerweile wird auch auf andere Quellen energiereicherer, aber vor allem intensitätsreicherer Strahlung wie Synchrotron- und Teilchenstrahlung (Neutronen) zurückgegriffen. In Röntgenröhren erzeugte Strahlung besteht im wesentlichen aus zwei Hauptbestandteilen und zwar der charakteristischen Strahlung und der Bremsstrahlung. Beide Strahlungsarten werden für die Beugungsuntersuchungen verwendet und je nach Einsatzbedingungen ist es notwendig, das gesamte Spektrum zu filtern. Die Röntgenstrahlung wird im Fokus der Anode einer Röntgenröhre erzeugt. Bild 3.2 zeigt schematisch das entstehende Spektrum. Hierbei sind die zwei Teilspektren eindeutig zu unterscheiden.

- Das Bremsspektrum, das durch Abbremsen der nach dem Durchlaufen der Anodenspannung U_A hoch beschleunigten Elektronen im elektrischen Feld der Atomkerne des verwendeten Anodenmaterials auftritt.
- Das charakteristische oder Eigenstrahlungsspektrum. Hierbei ionisieren die Elektronen, die auf den Fokus treffen die Atome der Anodenoberfläche in ihren innersten Schalen. Springen nun die Bahnelektronen auf den äußeren Schalen auf die freien Plätze der niedrigeren Energieniveaus, wird die Energiedifferenz als Strahlenquant ausgesandt. Die Quantenenergiedifferenz ist für jede Atomsorte charakteristisch und liefern in der Summe ein charakteristisches, diskontinuierliches Spektrum, ein Linienspektrum gemäß Bild 3.2.

Die Filterung von Röntgenstrahlung ist dann notwendig, wenn das Gesamtspektrum entweder auf die charakteristische Strahlung oder Bremsspektrum reduziert werden soll. Hierbei werden Absorptionerscheinungen oder Beugungerscheinungen ausgenutzt. Eine einfache Methode ist die Filterung mittels Absorber, der in den Strahlengang gestellt wird, bspw. eine 3 mm dicke Aluminiumplatte, die langwellige Bereiche besonders stark schwächt, kurzwellige jedoch hindurchlässt. Dies nennt man Aufhärtung der Strahlung und wird meist bei Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz und Röntgengrobstrukturverfahren verwendet. Zur Erzeugung monochromatischer Strahlung bedarf es eines Absorptionsfilters. Hierbei wird eine Folie in den Strahlengang gespannt, die die Strahlung absorbiert und Elektronen herauslöst. Hierbei entsteht Fluoreszenzstrahlung entsprechend der Wellenlängen des Filtermaterials. Zur Untersuchung einer polykristallinen Probe, wie Sie auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, wird in der Regel eine monochromatische Cu-K α -Strahlung verwendet. Die Probe wird in verschiedenen Winkelbereichen bestrahlt, jedoch meist für $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Da die Ordnung innerhalb einer polykristallinen Probe meist zufällig ist, wird die Bragg-Gleichung unter einem bestimmten Bragg-Winkel θ erfüllt. Sobald die eintreffende Röntgenstrahlung unter einem gewissen Winkel reflektiert

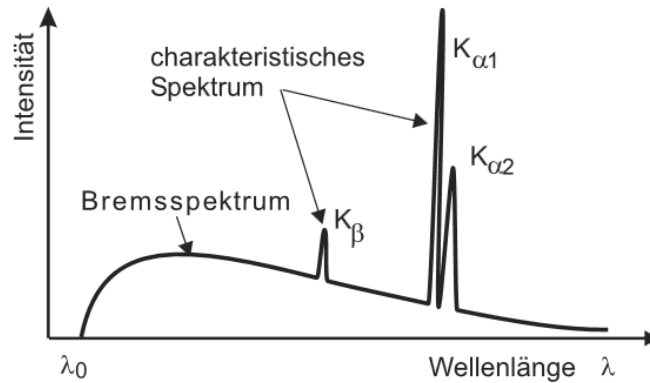


Abbildung 3.2: Schema eines XRD-Spektrograms [35].

wird, erscheint dieser als Peak des reziproken Gitters im späteren Röntgendiffraktogramm. Die zu sehende Intensität kann jedoch durch destruktive Interferenzen mit gestreuten Wellen geschwächt werden, oder durch Textureffekte innerhalb der Probe schwanken. Je nach Komplexität der zu untersuchenden Verbindung kann die Anzahl der auftretenden Peaks variieren.

Kristalline Verbindungen weisen je nach Lage und Intensität der Reflexe ein charakteristisches Diffraktogramm auf, welches für die Identifizierung verwendet wird. Abbildung 3.3 zeigt ein Musterbeispiel eines Röntgendiffraktograms. Anhand der Lage der Reflexe können mittels Bragg-Gleichung die Netzebenenabstände der Kristalle und damit auch die verschiedenen kristallinen Phasen bestimmt werden. Bei simplen, hochsymmetrischen Verbindungen können zudem auch die Gitterparameter der Elementarzellen ermittelt werden [35].

Die Korngröße der gemessenen Probe lässt sich anhand der Scherrer-Gleichung mit guter Näherung berechnen. Hierbei wird die Peakbreite (full width half maximum) und Peakhöhe benötigt. Die Wellenlänge λ ist aus den gespeicherten XRD-Daten hinterlegt (ca. 0,154 nm).

$$D_P = \frac{0,94\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta} \quad (3.3)$$

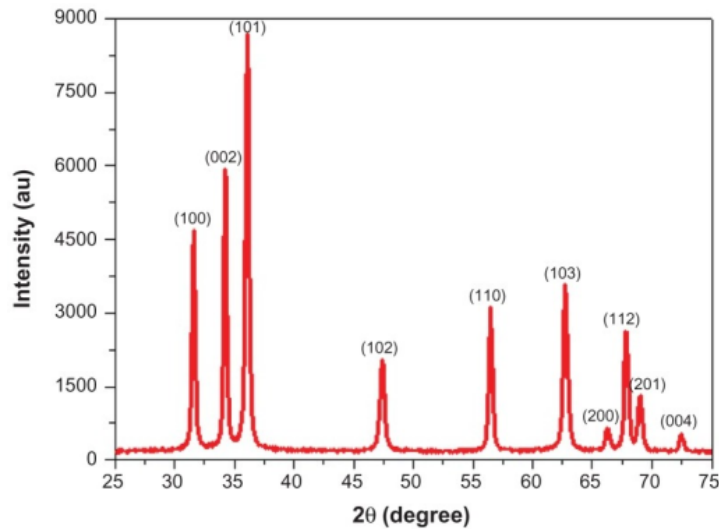


Abbildung 3.3: Beispiel eines Röntgendiffraktograms von Zink Nanopartikeln [33].

3.6 Elektronenrückstreubeugung

Die Elektronenrückstreubeugung (Electron Backscatter Diffraction (kurz: EBSD)) ist eine Messmethode, welche in einem Rasterelektronen-Mikroskop (REM) durchgeführt werden kann. Hierbei können Kornorientierung und Kristallstruktur optisch dargestellt werden. Das EBSD-Verfahren basiert auf der Beugung von rückgestreuten Elektronen an den einzelnen Netzebenen von Bulk-Proben.

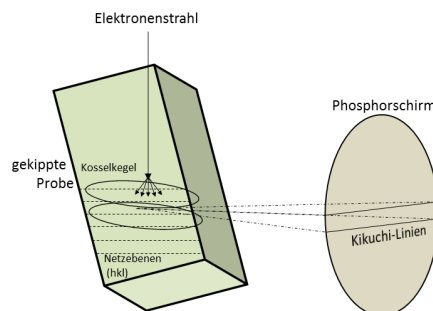


Abbildung 3.4: Prinzip zur Erzeugung der Kikuchi-Linien nach [36].

Die zu vermessende Probe wird um 70° geneigt und dem Primärstrahl des REMs ausgesetzt. Die auftreffenden Elektronen werden in der Probe entsprechend dem Bragg'schen Gesetz elastisch gestreut. Hierdurch bilden sich zwei Beugungskegel (Kosselkegel) an jeder Netzebene aus, welche überlappen und die sogenannten Kikuchi-

3.6 Elektronenrückstreubeugung

Linien bilden. Diese Linien werden an einer CCD-Kamera (charge-coupled device) mit Phosphor-Schirm detektiert. Intensität, Breite und Lage der Kikuchi-Linien geben Auskunft über Orientierung, Kristallstruktur und Netzebenenabstand der Probe und werden über eine Software zu einem Bild zusammengefügt. Das Prinzip zur Erzeugung der Kikuchi-Linien ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Eine mögliche Darstellung einer umgewandelten EBSD-Messung ist in Abb. 3.5 zu sehen.

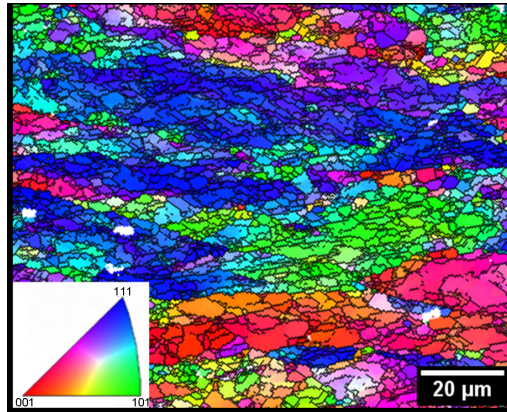


Abbildung 3.5: Darstellung der Korngröße und deren Orientierung und gewalztem Wolfram [37].

4 Berechnung der Schaumoberfläche

4.1 Theorie

Zur Elektrodeposition von Metallionen an einer leitfähigen Oberfläche benötigt es einer Triebkraft. Diese Kraft ist der angelegte Strom. Der bei der Abscheidung angelegte Strom bestimmt nicht nur die Schichtdicke, die in einer bestimmten Zeit erzeugt wird, sondern auch die Schichtqualität, also die Kristallinität und damit auch die mechanischen Eigenschaften. Bei simplen Kathodengeometrien ist die zu beschichtende Oberfläche leicht zu berechnen und somit eine exakte Stromdichte einstellbar. Poröse Geometrien, speziell offenzellige Materialien, stellen hier ein Problem dar. Die komplexe Geometrie ermöglicht nur eine grobe Einschätzung der Oberfläche und somit auch nur eine ungenaue Bestimmung der Stromdichte. Das Verfahren der BET-Adsorptionsisotherme ist aufgrund der Schaumgeometrie mit vielen scharfen Kanten und Ecken nur bedingt geeignet, da sich an den Kanten meist mehr als nur eine Monolage Stickstoffatome ablagern und so zu einem verfälschten Ergebnis führen [38]. Im nächsten Kapitel werden bisherige Ansätze aus der Literatur beschrieben und danach ein eigens entwickelter geometrischer Lösungsansatz vorgestellt, der eine genaue Berechnung der Kathodenoberfläche bei offenporigen Schäumen ermöglicht.

4.2 Modelle zur Oberflächenberechnung

Mit steigendem Interesse an Schäumen jeglicher Art begann der Prozess der Charakterisierung dieser Strukturen. Bereits Lu et al. (1998) hatten versucht, die Oberfläche von offenporigen Schäumen geometrisch zu bestimmen [39]. Sie verfolgten den Ansatz einer kubischen Zellstruktur mit zylindrischen Stegen. Lacroix et al. (2007) erweiterten diesen Ansatz und entwickelten folgende Gleichung um die spezifische Oberfläche (m^2/m^3) von Schäumen zu berechnen. d_S ist hierbei der Stegdurchmesser und ϵ_0 steht für die Porosität des Materials [40][41].

$$S_V = \frac{4}{d_S}(1 - \epsilon_0) \quad (4.1)$$

Richardson et al. (2000) bevorzugten das Model paralleler Zylinder um die Oberfläche von Keramikschaumen zu bestimmen. Hier steht d_W für den Durchmesser einer Anordnung von fünf verbundenen Stegen, den sogenannten Fenstern [42].

$$S_V = \frac{4}{d_W(1 - \epsilon_0)} \quad (4.2)$$

Gibson und Ashby (1999) diskutierten in ihrem Buch verschiedene geometrische Modelle wie hexagonale Prismen, Dodekahedron und Tetrakaidekahedron [1]. Sie bevor-

4 Berechnung der Schaumoberfläche

zugten das Model des Tetrakaidekahedron, welches auf der Kelvin-Zelle basiert [43]. Auf dieser Basis entwickelten Buciuman et al. (2003) folgende Gleichung [44].

$$S_V = 4.82 \frac{1}{d_W} \sqrt{1 - \epsilon_0} \quad (4.3)$$

Grosse et al. (2009) nutzten die Weaire-Phelan-Struktur um die Schäume zu modellieren und leiteten so folgende Gleichung her, wobei ϵ_n für die nominelle Porosität steht.

$$S_V = \frac{8.21\sqrt{1 - \epsilon_n} - 1.55(1 - \epsilon_n)}{(d_W + d_S)} \quad (4.4)$$

Da sie mit dieser Gleichung keine Werte berechnen konnten, welche denen Ihrer Experimenten entsprachen, passten Sie die Gleichung empirisch an [45].

$$S_V = \frac{4.84\sqrt{1 - \epsilon_0} - 2.64(1 - \epsilon_0)}{(d_W + d_S)} \quad (4.5)$$

Huu et al. (2009) folgten einem ähnlichen Ansatz wie dem in dieser Arbeit und leiteten eine Gleichung basierend auf einem Pentagon-Dodekaeder her [46].

$$S_V = \frac{\frac{30}{3} A_{strut}}{V_{dodecahedron}} = \frac{\frac{30}{3} 3d_S l_S}{\frac{\sqrt{5}\phi^4}{2} c^3} = \frac{60d_S}{\sqrt{5}\phi^4 c^2} \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} k\right) \quad (4.6)$$

4.3 Geometrischer Ansatz

Beim Betrachten eines offenporigen Schaums ist ein regelmäßige Struktur aus asymmetrischen Pentagon-Dodekaedern erkennbar, die lückenlos aneinander gereiht sind. Zur Entwicklung eines Berechnungsmodells wird die Asymmetrie der Dodekaeder ignoriert und die Berechnung somit vereinfacht. Die lückenlose Platzierung wird beibehalten, auch wenn unter der Annahme einer perfekten Dodekaedergeometrie diese nicht möglich ist.

Als Basis dient ein Dodekaeder, welcher an allen 30 Kanten einen Steg mit zylindrischer Geometrie ausbildet.

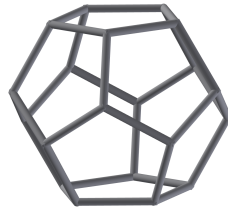


Abbildung 4.1: Pentagon-Dodekaeder zur Berechnung der Schaumoberfläche.

Bei einer lückenlosen Platzierung der Dodekaeder teilen sich 3 Dodekaeder jeweils einen Steg. Maßgebend für Berechnung ist neben der Stegdicke die ppi-Zahl. Diese gibt die Anzahl der Poren pro Zoll an. Empirisch lässt sich so die projizierte Fläche einer Pore ermitteln, indem man den ppi-Wert mit 3 multipliziert:

$$A_{Schatten} = \frac{Inch^2}{3 \times ppi} \quad (4.7)$$

bzw.

$$A_{Schatten} = 1,81 * [2 \times l_{Steg} \times \sin(54^\circ)]^2 \quad (4.8)$$

Die 54° entsprechen dem halben inneren Winkel des Dodekaeders. Gleichung 4.7 und 4.8 werden nun gleichgesetzt und nach l_{Steg} aufgelöst.

$$l_{Steg} = \sqrt{\frac{Inch^2}{PPI \times 1,81 \times 12} \times \frac{1}{\sin(54^\circ)}} \quad (4.9)$$

4 Berechnung der Schaumoberfläche

Das Volumen des Dodekaeders berechnet sich wie folgt:

$$V_{Pore} = 1,81 * [2 * l_{Steg} * \sin(54^\circ)]^3 \quad (4.10)$$

Ausgehend von einer maximalen Packungsdichte der Dodekaeder kann nun mittels V_{Pore} und den Außenmaßen der zu beschichtenden Schaumprobe V_{Probe} die Anzahl der Poren bestimmt werden.

$$n_{Pore} = \frac{V_{Probe}}{V_{Pore}} \quad (4.11)$$

An allen 30 Kanten des Dodekaeders wird nun die Stegoberfläche berechnet. Da jeder Steg zwischen 3 Dodekaedern aufgeteilt wird, erhält man folgende Gleichung:

$$A_{Steg} = \frac{1}{3} * 30 * \pi * d_{Steg} * l_{Steg} \quad (4.12)$$

Vereint man nun Porenanzahl, Stegoberfläche und Steglänge in einer Formel und vereinfacht diese, erhält man folgende Formel:

$$A_{Gesamt} = \frac{V_{Probe} * 15 * \pi * d_{steg} * ppi}{Inch^2 * \sin(54^\circ)} \quad (4.13)$$

Zur Evaluierung von Formel 4.13 werden 3D-Modelle von gescannten Schäumen verwendet. Diese existieren in allen relevanten ppi-Zahlen 10, 20, und 30 PPI. Die Scans werden in einem Computertomographen erzeugt und besitzen ein Rastermaß von ca. 5 μm . Der fertige Scan weist aufgrund der begrenzten Auflösung keine glatten Oberflächen wie die der realen Schaumprobe auf, sondern besteht aus einzelnen Würfeln, den sogenannten Voxeln (Volumenpixel). Die raue Oberfläche des Scans ist somit deutlich größer als die der Schaumprobe.

Mithilfe der CAD-Software Autodesk Inventor 2015 kann die Oberfläche des Scans geglättet und so das Verhältnis von Scanoberfläche und geglätteter Oberfläche ermittelt werden. Diese Methode ergab ein Verhältnis von 1:0,79, d.h. die Oberfläche des Scans ist ca. 25% größer als die der geglätteten und somit der realen Oberfläche.

Aus den Scans können alle notwendigen Parameter für Gleichung 4.13 gewonnen werden. Vergleicht man die errechneten Werte mit den aus dem Scan ermittelten Zahlen, ist ein Differenz von etwa 10% zu erkennen. Aufgrund dessen wird ein geschätzter Wert aus Gleichung 4.13 geändert (3,3 ppi statt 3 ppi).

Somit ergibt sich eine leicht veränderte Gleichung,

$$A_{Gesamt} = \frac{V_{Probe} * 16,5\pi * d_{steg} * ppi}{Inch^2 * \sin(54^\circ)} \quad (4.14)$$

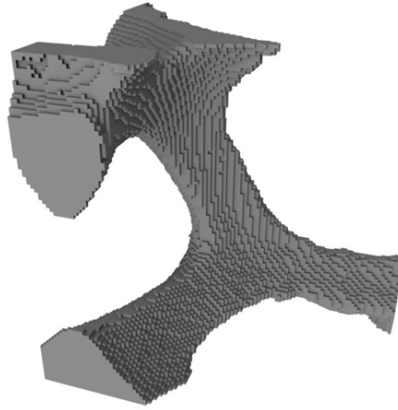


Abbildung 4.2: Stegmodell aus Voxeln mit 10 ppi.

die in gekürzter Form so dargestellt werden kann, wobei K_F der sogenannte Schaumfaktor ist.

$$A_{Gesamt} = K_F * V_{Probe} * d_{Steg} * ppi \quad (4.15)$$

Mithilfe dieser Formel wird nun jeweils die Oberfläche eines Scans von drei unterschiedlichen Schaumscans (10 ppi, 20 ppi, 30 ppi) berechnet und mit den Werten des CAD-Programms verglichen.

Tabelle 4.1: Vergleich der gemessenen zur berechneten Oberfläche

Variante	10 ppi	20 ppi	30 ppi
gemessene Fläche	256,3 mm ²	364,4 mm ²	959,0 mm ²
berechnete Fläche	261,6 mm ²	374,9 mm ²	965,2 mm ²

Tabelle 4.1 ist zu entnehmen, dass die Schwankungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten bei maximal 3% liegen und die Berechnungsformel somit für den späteren Verwendungszweck hinreichend genau ist.

Um das Berechnungsspektrum etwas erweitern zu können, wird Gleichung 4.14 integriert, um das Volumen und bei bekannter Dichte auch das Gewicht berechnen zu können.

$$m_{Gesamt} = \rho * \frac{3.75 * V_{Probe} * \pi * d_{Steg}^2 * ppi}{Inch^2 * \sin 54^\circ} \quad (4.16)$$



Abbildung 4.3: Teilgeglättetes Schaummodell aus Voxeln mit 20 PPI und diversen Artefakten.

4.3.1 Vergleich mit anderen geometrischen Modellen

In diesem Unterkapitel sollen kurz die errechneten Werte der hergeleiteten Gleichung mit denen der bisherigen Ansätze aus der Literatur verglichen werden. Als Proben-geometrien werden reale Schaumproben in 10, 20 und 30 ppi genommen. Um nicht die reale sondern die spezifische Oberfläche bestimmen zu können, muss V_{probe} als 1 m^3 gesetzt werden.

Tabelle 4.2: Vergleich von Literatur und hergeleiteter Gleichung anhand von drei Schaumproben. Angaben in μm .

Author	10 ppi	20 ppi	30 ppi
Lacroix	260.87	342.86	444.44
Richardson	174.62	266.14	343.89
Buciuman	238.53	362.98	463.80
Grosse	191.69	286.46	516.40
Huu	442.58	578.35	768.88
Keck	456.84	695.19	804.44

Tabelle 4.2 zeigt, dass alle Gleichungen ähnliche Tendenzen zeigen. Eine höhere ppi-Zahl resultiert in einer erhöhten spezifischen Oberfläche, wobei Huu et al. mit einem ähnlichen Ansatz auch ähnliche, wenn auch etwas geringere spezifische Oberflächen errechnet, als das hier vorgestellte Modell. Da sich die errechneten und die MRT-Werte aus Tabelle 4.1 sehr stark ähneln, kann tendenziell von einer höheren Genauigkeit beim vorgestellten Modell ausgegangen werden. Eigentlicher Nutzen der Oberflächengleichungen bleibt jedoch der Einsatz bei der Elektrodeposition.



Abbildung 4.4: Monolage eines Scans vor (l.) und nach dem Glätten(r.).

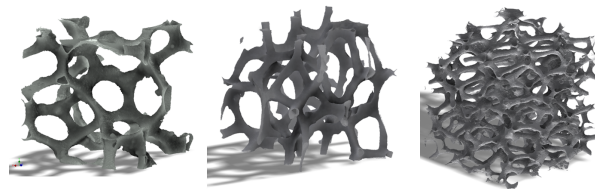


Abbildung 4.5: Untersuchte Schaumproben in 10, 20 und 30 ppi-Ausführung (v. l. n. r.).

4.3.2 Validierung des geometrischen Modells mittels Elektrodeposition

Wie bereits erwähnt, ist das hergeleitete geometrische Modell zur Berechnung der Schaumoberfläche notwendig, um eine korrekte Schichtdicke während der Elektrodeposition zu gewährleisten. Um die Berechnung zu validieren, wird Nickel elektrochemisch auf 10 ppi Aluminiumschäumen, sowie 20 und 50 ppi PU-Schäumen abgeschieden. Hierbei werden Gewichtszunahme und mittlere Schichtdicke miteinander verglichen und in Relation zu Gleichung 4.14 und 4.16 gesetzt.

Als abzuschneidende Zielschichtdicke gilt für 10 ppi Schäume 60 μm , bei 20 ppi 50 μm und bei 50 ppi 10 μm . Die abgeschiedene Schichtdicke wurde, aufgrund der mit steigender ppi-Zahl kleiner werdenden Poren, verringert. Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass keine Poren bei der Beschichtung verschlossen werden und so die Messergebnisse verfälschen. Die Proben wurden beschichtet, mittels Diamantsäge geschnitten und im Anschluss vermessen und gewogen. Danach wurde die Probe erneut der Länge nach in drei Teile geschnitten und die Schichtdicke an jeweils 20

4 Berechnung der Schaumoberfläche

Stellen der drei Einzelteile gemessen und gemittelt.

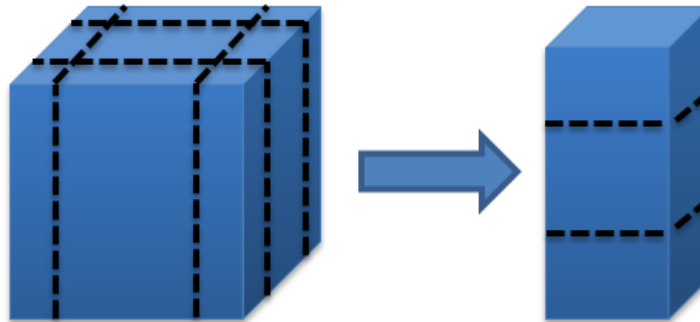


Abbildung 4.6: Schnittrihenfolge zur Validierung des geometrischen Modells.

Tabelle 4.3: Validierung der Gleichungen anhand elektrochemisch abgeschiedener Nickelschichten auf Schaumproben.

Poren- zahl	Mat.	V_{Probe} [mm]	d_S [μm]	m_{Gesamt} [g]	$m_{abgesch.}$ [g]	Ber. Schicht- dicke [μm]	Gem. Schicht- dicke [μm]	Fehler [%]
10 ppi	Alu	9.8*19.9*20.1	481	1.547	1.002	60	60.88	1.445
20 ppi	PU	8.8*20.1*19.8	242	0.880	0.748	50	49.13	-1.771
50 ppi	PU	5.5*20.2*19.8	30	0.018	0.017	10	9.83	-1.729

Wie man anhand von Tabelle 4.3 erkennen kann, ist die Gleichung 4.14 für die Kalkulation von abzuschheidenden Schichtdicken sehr präzise. Der Fehler liegt immer im Bereich von weniger als 2%. Dieses Modell ist somit genauer, als alle bisher in der Literatur vorgestellten Methoden und sehr einfach zu nutzen, da die Formel kompakt und schlüssig aufgebaut ist. Allerdings muss die Abhängigkeit der Genauigkeit vom Prozess des Schaumstoffherstellers erwähnt werden. Die ppi-Zahl muss genau sein und bei Wechsel des Lieferanten überprüft werden. Denn die Angabe der ppi erlaubt relativ hohe Toleranzen seitens der Hersteller und somit ein großes Fehlerpotenzial. Da in dieser Arbeit die relevanten Proben von drei unterschiedlichen Manufakturen bezogen werden, wurde jede Probenlieferung durch Probeabscheidungen hinsichtlich ppi-Angaben überprüft.

5 Aufbau einer Upscaling-Anlage

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Anlage zur Elektrodeposition auf porösen Elektroden in größerem Format konstruiert und aufgebaut werden. Als Vorgaben für diesen Aufbau galten folgende Merkmale:

- Lineare Bewegung der Probe durch den Elektrolyten
- Probengrößen von $240 \times 240 \times 40 \text{ mm}^3$ sollen beschichtbar sein
- Beschichtung von zwei Proben gleichzeitig

Proben in dieser Größe benötigen eine entsprechende Menge Elektrolyt, um die Zusammensetzung des Elektrolyts und des pH-Werts über ausreichend lange Zeit konstant halten zu können und eine vollständige Bedeckung der Elektroden mit Elektrolyt zu gewährleisten. Da eine Linearverschiebung durch die Mechanik von mindestens 40 mm erreicht werden muss (maximale Probendicke), zu Beginn 12 Anodenkörbe für beide Proben benötigt werden und auch eine räumliche Trennung beider Galvanikzellen gewährleistet sein sollte, wurde ein Elektrolytbecken mit Innenmaßen von $500 \times 500 \times 500 \text{ mm}^3$ angefertigt. Basierend auf Wannen-, als auch Probengröße wurden sämtliche Teilkomponenten daran angepasst.

5.1 Edelstahlrahmen

Die gesamte Anlage soll eigenständig im Labor betrieben werden können, d.h. alle Komponenten sollen an einem Rahmen befestigt werden können und somit unabhängig von der Umgebung sein. Lediglich eine Stromzufuhr als auch ein Abluftanschluss müssen am Einsatzort vorhanden sein. Dieser Rahmen soll aufgrund der daran befestigten, beweglichen Mechanik verwindungssteif ausgelegt werden und darf nicht korrosionsanfällig sein. Als Material wurden $30 \times 30 \text{ mm}^2$ Vierkant-Edelstahlprofile verwendet mit einer Wandstärke von 2 mm.

Die Lasten, die auf diesem Rahmen liegen, ergeben sich aus dem Elektrolytgewicht von ca. 1,6 kg/L, ca. 15 kg pro großem Anodenkorb und in ihrem Gewicht vernachlässigbaren Mechanikkomponenten, Pumpen und Badheizern. Somit muss das Gestell auch bei mehr als 2000 N Auflast verwindungssteif sein. Die Konstruktion und Anpassung an die Belastungen wurde mit Autodesk[®] Inventor 2015 durchgeführt.

5 Aufbau einer Upscaling-Anlage

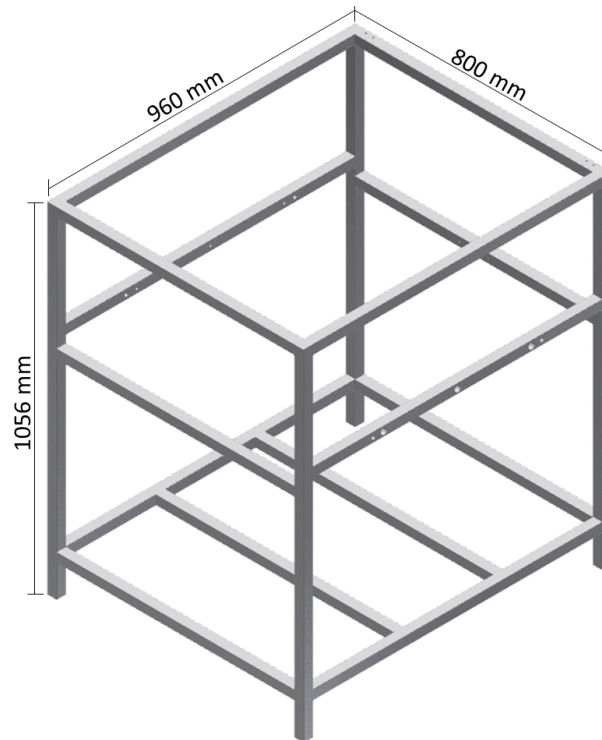


Abbildung 5.1: Gestell für Upscaling-Anlage.

5.2 Motor und Linearführung

Die Schaumprobe soll in einer linearen Bewegung durch den Elektrolyten bewegt werden. Als Optionen standen ein Hydraulik-, ein Pneumatik-, ein Zahnstangen- oder ein Exzenterantrieb im Raum. Bei Verwendung eines sogenannten Brushless-Motors, der wie der Name schon sagt ohne verschleißende Kohlebürsten im Antriebsbereich arbeitet, ist der Exzenterantrieb der Antrieb mit der geringsten Fehleranfälligkeit. Hydraulik und Pneumatik neigen zu Fehlern in der Druckerzeugung, den Schläuchen und der Schmierung. Eine Zahnstange kann sich recht schnell mit Ablagerungen aus den Aerosolen und Dämpfen zusetzen und bedarf stetiger Reinigung.

Um genügend Fahrweg im Elektrolyten und gleichzeitig ausreichend Platz für Anodenkörbe zu gewährleisten, wurde die zu verfahrenende Strecke auf 100 mm festgelegt und somit der Exzenterarm mit einer Länge von 50 mm konstruiert. Bewegt wird dieser Arm durch einen Brushless-Motor Maxon EC-max 40. Dieser wird durch ein Getriebe untersetzt und erreicht so Drehzahlen von 8,6 bis 1 U/min. Das sich daraus ergebende maximale Drehmoment liegt bei 22,5 Nm und die für die Abscheidungen standardmäßig eingestellte mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Proben beträgt 0,027 m/s. Die Linearführung wird mit einem Rollensystem der Firma Technische

Antriebs Elemente Hamburg realisiert. Hierbei werden auf einer Seite konkave Edelstahlrohren auf einer zylindrischen Welle geführt (Festlager), während auf der anderen Seite planare Rollen lediglich als Lastaufnehmer in Z-Richtung fungieren und ansonsten keine direkte Führung erfahren (Loslager).

Verbunden werden Linearführung und Exzenterarm über eine Gewindestange mit Kugeln Gelenken um geringe Höhenunterschiede ausgleichen zu können.

Die Querbalken, der Fest- und Loslager miteinander verbinden wurden im weiteren Verlauf als Aufnahme für die Probenhalterungen verwendet.

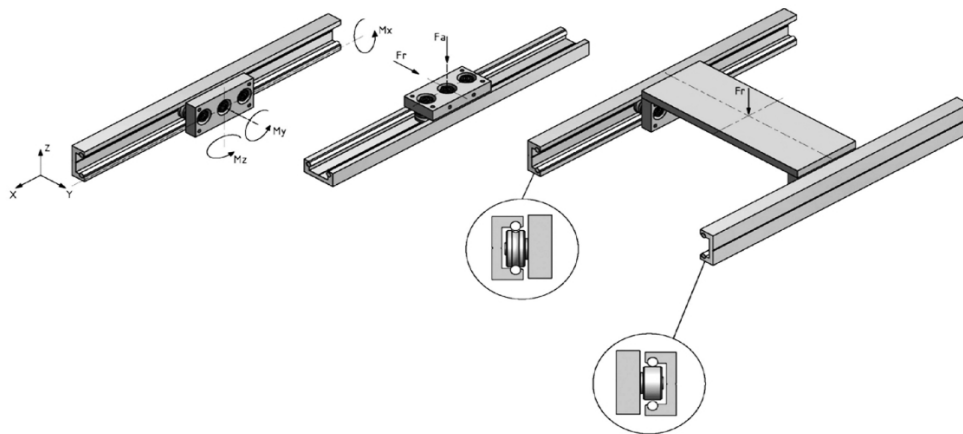


Abbildung 5.2: Linearführung zur Bewegung der Probenhalter [47].

5.3 Probenhalter

Die zu beschichtenden Proben sollten eine Größe von 240*240 mm² mit einer Dicke zwischen 15 und 40 mm aufweisen. Dementsprechend wurden die Probenhalter auf dieses Format ausgelegt. Da als ursprüngliches Schaummaterial Aluminium gewählt wurde, war ein straffes Klemmen der quadratischen Platte die naheliegendste Option. Die Kontaktierung erfolgte über die Klemm- bzw. Kontaktierungspunkte (vgl. Abb. 5.3, Punkt 2). Das Design wurde so ausgewählt, dass eine problemlose modulare Erweiterung der Kontaktierungspunkte erfolgen konnte. Über die höhenjustierbaren Befestigungsarme (Abb. 5.3, Punkt 1) wird der Probenhalter mit dem Querbalken der Linearführung mit Splinten verbunden. Zu Beginn befanden sich an allen vier Seiten der Halterung kleine Anodenkörbe, um eine Beschichtung an den Probenseitenflächen zu erreichen. Das gesamte Gestell wurde aufgrund des günstigen Preises und der guten chemischen Resistenz und der hohen Stabilität aus PVC (Polyvinylchlorid) gefertigt. Die Gewindestangen und Muttern zur Verbindung der PVC-Teile bestehen aus Polyamid.

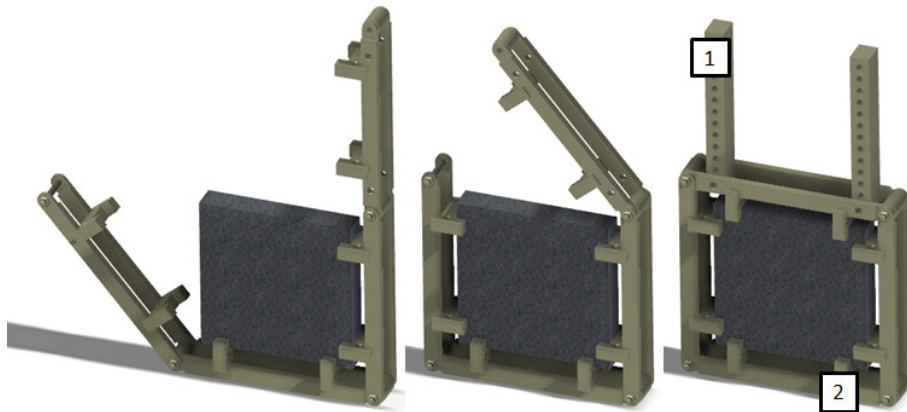


Abbildung 5.3: Probenhalter für Upscaling-Anlage.

5.4 Anodenkörbe

In den Anodenkörben aus Titan befinden Nickelkugeln, welche nach und nach während der Elektrodeposition in Lösung gehen. Die großen Anodenkörbe befinden sich jeweils vor und hinter jeder Schaumplatte auf der selben Höhe. Diese sind etwas größer als die Schaumplatte selbst. Die Randbereiche werden jedoch über eine PVC-Blende abgeschildert, so dass die verbleibende Öffnung genau deckungsgleich mit der Schaumprobe liegt. Diese Anordnung verringert den Spitzeneffekt während der Abscheidung. Zusätzlich sind kleine Anodenkörbe an den Seitenflächen des Probenhalters montiert (siehe [Abbildung 5.4](#)).

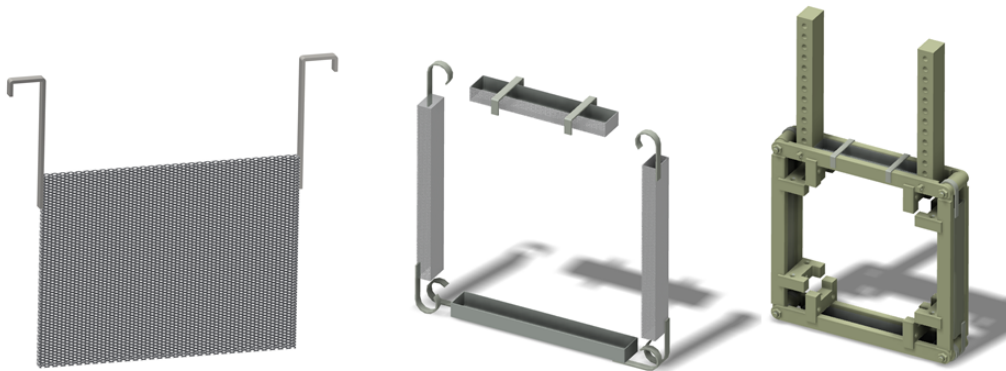


Abbildung 5.4: Großer Anodenkorb, Anordnung kleiner Anodenkörbe; befestigt an Probenhalter (v.l.r.)

5.5 Sicherheit, Zubehör und Zusammenbau

Der Elektrolyt in der Wanne soll während der Abscheidung auf 40 °C gehalten werden, d.h. es sind leistungsfähige Badwärmer zu installieren. Für 90 L werden zwei Badwärmer mit insgesamt 1500 W in zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken positioniert. Während der Abscheidung entstehen durch chemische Prozesse Verunreinigungen organischer und anorganischer Art. Um Diese heraus zu filtern, wird der Elektrolyt durch Polypropylen- bzw. Aktivkohle-Filterkerzen der Firma MTS & APIC Filter GmbH & Co. KG gepumpt. Als Faustformel für eine ausreichende Reinigungswirkung gilt es, pro Tag die 5-fache Elektrolytmenge umzuwälzen, d.h. ca. 450 L/d. Die verwendete Membranpumpe der KNF Neuberger GmbH des Typs LIQUIPORT 100 PP erreicht diesen Durchsatz bei mehr als 1 L/min in weniger als 6 Stunden und kann somit weit unter Volllast betrieben werden, was zur Erhöhung der Lebensdauer führt [48]. Durch die Wärme, Umwälzung und die große freiliegende Oberfläche des Elektrolyten von 250000 mm² ist eine hohe Verdunstung wässriger Bestandteile stark beschleunigt. Um den absinkenden Elektrolytpegel auszugleichen wurde ein Sensorsystem mit Pumpe installiert, welches destilliertes Wasser aus einem Reservoir nachliefert, falls der Füllstand unter eine Schwelle fallen sollte. Um ein Überlaufen des Elektrolytbeckens auszuschließen wurde ebenso eine Notausfunktion installiert, die bei Überschreiten eines Füllstandslevels die Pumpe deaktiviert und einen Signalton ertönen lässt. Der Druck der auf die Seitenwände der Elektrolytwanne wirkt, kann bei Ermüdung des Polypropylens zu Mikrorissen oder gar zum Bersten der Wanne führen, daher wurde zusätzlich ein Auffangbecken angefertigt, welches die komplette Elektrolytmenge aufnehmen kann. Bewegende Komponenten, wie Exzenterarm und Linearführung wurden durch eine Lastabsicherung vor Schäden bewahrt. Sollten sich die Rollen der Führung verkeilen oder Fremdkörper die Bewegung des Exzenterarms blockieren, sorgt die ansteigende Leistungsaufnahme und der damit erhöhte Strom dafür, dass eine Sicherung durchbrennt und somit der Antrieb gestoppt wird.



Abbildung 5.5: Sensor, Pumpe, und Überlaufschutz (v.l.n.r.).

Das Edelstahlgestell wird zum Schutz der Laborumgebung, als auch zur erhöhten Energieeffizienz mit PMMA-Platten verschalt. Die Platte an der Vorderseite ist über

5 Aufbau einer Upscaling-Anlage

ein Schienensystem zu öffnen und an der aufliegenden Deckplatte sind die Kabeldurchführung als auch der Abluftanschluss angebracht. Der komplette Aufbau ist in [Abbildung 5.6](#) zu sehen.



Abbildung 5.6: Komplettaufbau der Upscaling-Anlage

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

Ein großes Aufgabengebiet der vorliegenden Arbeit war die elektrochemische Beschichtung von großformatigen offenporigen Schäumen. Das Abscheiden auf diesen großen Proben hatte zum einen den Zweck die Machbarkeit zur Übertragung des Prozesses auf beliebig große Proben zu prüfen, als auch gleichzeitig das Produktionsvolumen für Einzelproben zu erhöhen, welche vom Lehrstuhl für technische Mechanik charakterisiert werden sollten. Für die mechanisch zu belastenden Proben werden die Platten nach der elektrochemischen Beschichtung mittels Wasserstrahlschneiden in kleinere Probengeometrien unterteilt. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Vorbereitung der Schäume, um eine Elektrodeposition überhaupt erst zu ermöglichen und dem schrittweisen Optimierungsprozess bis hin zu einer homogenen Beschichtung. Außerdem wird die ungewöhnliche Wachstumscharakteristik von Nickel auf kohlenstoffbeschichteten Polyurethanschäumen untersucht.

6.1 Präparation der Schäume

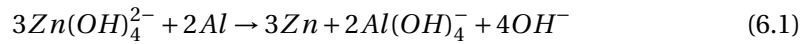
Die Elektrodeposition basiert auf dem Prinzip, dass sich Metallionen an einer elektrisch leitfähigen Oberfläche, durch Zuführen von Elektronen, reduzieren. Gleichzeitig muss gewährleistet sein, dass sich die Kathode während dieses Prozesses nicht zersetzt aufgrund chemischer bevorzugter Vorgänge. Im folgenden Unterkapitel wird auf die Vorbehandlung verschiedener Schaummaterialien eingegangen und eventuelle Problematiken erklärt.

6.1.1 Aluminiumschäume

Die verwendeten Aluminiumschäume der m.Pore GmbH bestehen nicht aus reinem Aluminium sondern aus einer eutektoiden Mischung aus Aluminium, Magnesium und Silizium um das Fließverhalten bei der Herstellung zu verbessern. Da Aluminium zwar elektrisch leitfähig, aber innerhalb eines Nickelsulfamat-Elektrolyten aufgrund seiner Position in der elektrochemischen Spannungsreihe als auch seiner Reaktionsfreudigkeit mit Sauerstoff nicht chemisch beständig ist, wird ein chemisches Priming in mehreren Stufen durchgeführt. Hierbei werden zwei zusätzliche metallische Schichten aufgebracht.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

Zu Beginn wird mit einer Zinkatbeize das Aluminiumoxid entfernt, gleichzeitig eine dünne Zinkschicht durch eine außenstromlose Abscheidung aufgebracht und die Aluminiumoberfläche aktiviert. Die chemische Reaktion dazu sieht wie folgt aus:



Die erste aufgebrachte Zinkschicht ist grobkristallin und verfügt nur über eine mittelmäßige Haftung, deshalb wird mit halbkonzentrierter Salpetersäure die erste Schicht aufgelöst und der Al-Schaum erneut in Zinkatbeize eingetaucht. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt und es entsteht eine feinkristalline und gut haftende Zinkschicht. Die zweite metallische Schicht besteht aus Kupfer und wird ebenfalls außenstromlos durch eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung aufgebracht. Nach diesem Prozess ist der Aluminiumschaum ausreichend präpariert um elektrochemisch mit Nickel beschichtet werden zu können [3] [49].

6.1.2 Polyurethanschäume

Polyurethanschäume sind sehr flexibel, einfach per Skalpell oder Schere zuschneidbar und preislich günstig, allerdings grundsätzlich nicht für die elektrochemische Beschichtung geeignet, da Polyurethan ein nicht elektrisch leitfähiger Werkstoff ist. Um eine elektrochemische Abscheidung zu ermöglichen, muss ein homogener, elektrisch leitfähiger Film auf die PU-Oberfläche aufgebracht werden. Im Rahmen eines Projekts, wovon diese Arbeit ein Teil war, wurde getestet, ob es möglich ist eine Kupferbeschichtung auf Polyurethan aufzutragen. Verwendet wurde ein Kupfer-Abschirmlack der Firma Kontakt Chemie®.

Der Lack wurde in einer Sprühdose geliefert und per Hand auf eine kubische Schaumprobe aufgetragen. Nach der Trocknung des Lacks wurde die Probe elektrochemisch mit Nickel beschichtet um eine generelle Machbarkeit zu prüfen. Da sich Nickel abscheiden ließ, sollte das Verfahren auf die großformatigen Platten adaptiert werden [50].

Das gleichmäßige Beschichten einer Probe mit den für diese Arbeit relevanten Abmessungen ($240 \times 240 \times 20 \text{ mm}^3$) ist durch ein händisches Sprühverfahren nicht machbar. Ein automatisiertes zeilenweises Beschichten wäre denkbar, müsste aber noch im feuchten Zustand des Lacks von zwei Seiten durchgeführt werden, um ein homogenes Lackbild erreichen zu können. Zusätzlich müssten auch die Winkel der Sprühdüse variiert werden um durch Stege abgeschattete Bereiche mit Kupferlack zu beschichten.

Aus den genannten Gründen wurde eine Beschichtung durch ein Tauchverfahren gewählt. Der verwendete Kupferlack ist auch als 1 L Gebinde verfügbar. Der Lack ist hauptsächlich eine Suspension aus Kupfer-Nanopartikeln, n-Butylacetat und Dimethylether. Die Viskosität ist mit einem Wert von ungefähr 5×10^3 sehr hoch. Erste Versuche wurden an 20 ppi PU-Schäumen durchgeführt, welche zeigten, dass die hohe Viskosität ein Verschließen der meisten Poren verursacht.

Um die Viskosität zu senken, wurde in einer empirischen Versuchsreihe der Lack

schrittweise verdünnt, auf 20 ppi PU-Proben aufgebracht und untersucht. Verdünnt wurde mit Butanon, welches allgemein auch als Methylethylketon bezeichnet wird.

Tabelle 6.1: Gewichtszunahme durch Lackbeschichtung bei stetig steigender Verdünnung.

Verdünnung	1:5	2:5	3:5	4:5	5:5
Gewicht (v.)	0,223 g	0,224 g	0,201 g	0,199 g	0,188 g
Gewicht (n.)	2,366 g	1,531 g	1,107 g	0,959 g	0,679 g
Normiert	9,610 g/g	5,835 g/g	4,507 g/g	3,819 g/g	2,612 g/g

In Tabelle 6.1 ist zu erkennen, dass die Menge des aufgetragenen Kupferlacks mit steigender Verdünnung abnimmt, also die Viskosität verringert wird. Durch die in Kapitel 4.1 erklärte Oberflächenberechnung lässt sich mit Hilfe der bekannten Dichte von Kupfer auch rechnerisch die jeweiligen Schichtdicke berechnen.

Wie zu erkennen ist, ist bei einer 1:1 Verdünnung eine Schichtdicke von ca 45µm möglich. Höhere Verdünnungen wurden getestet, führten aber zu lückenhaften Beschichtung, da die Menge der vorhandenen Kupferpartikel innerhalb der Dispersion nicht mehr für eine vollständige Bedeckung der Polyurethanoberfläche sorgen konnten. Abb. 6.1 und 6.2 zeigen diesen Effekt deutlich anhand der sichtbaren blauen Oberfläche des PU-Schaums. Hierbei wurde mit einer Verdünnung von 6:5 (l.) und 7:5 gearbeitet, also nur geringfügig mehr als bei der weiter verwendeten Lackzusammensetzung.

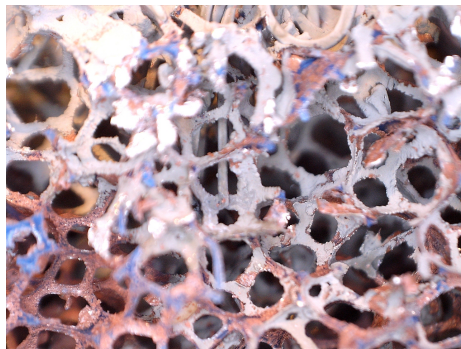


Abbildung 6.1: Unzureichende Kupferbeschichtung bei einer Verdünnung von 6:5.

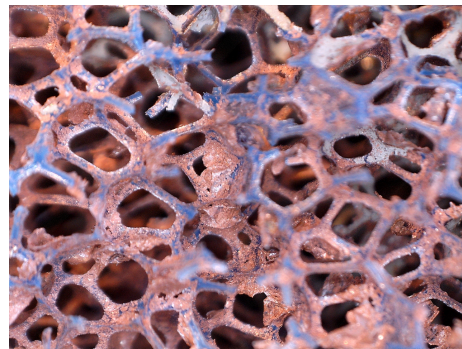


Abbildung 6.2: Stark fehlerhafte Beschichtung bei einer Verdünnung von 7:5.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

Bei Verdünnungen von weniger als 1:1 ist zwar eine geschlossene Schicht des Kupfers gegeben, allerdings verstopfen teilweise bereits bei den 20 ppi Proben die Poren. Die Menge der verstopften Poren wäre somit bei 30 ppi Schäumen noch weitaus höher. Für die Beschichtung einer großen Schaumprobe mit 20 ppi wird ein 3 L Gebinde mit 1:1 Verdünnung angesetzt, in eine ausreichend große Schale gefüllt und der Schaum eingetaucht. Nach dem Herausziehen des Schaums aus der Kupfersuspension darf dieser nicht im hängenden Zustand getrocknet werden, da sich der Schaum durch das stark erhöhte Eigengewicht verformt und auch später in dieser Form erstarrt. (vgl. Abb. 6.3).

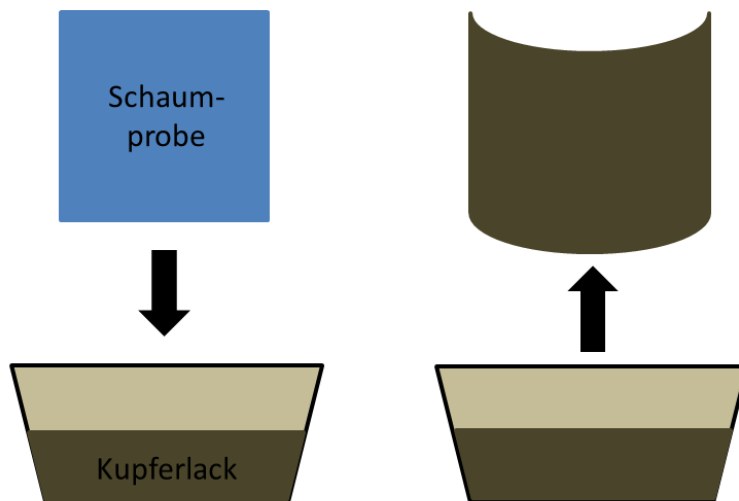


Abbildung 6.3: Schematischer Beschichtungsvorgang und Darstellung der Verformung durch Eigengewicht.

Aus diesem Grund muss der Trocknungsprozess in horizontaler Position durchgeführt werden, nachdem ein großer Teil des Kupferlacks, der nach dem Eintauchen am Schaum haftet, abgetropft ist. Der Trocknungsprozess in einem Ofen oder unter dem Abzug auf einem Rost ist nicht möglich, da sich durch die ungleichmäßige Trocknung Spannungen in der Kupferschicht ausbilden. Das Ergebnis ist eine Verformung, welche in Abb. 6.4 zu sehen ist.

Abhilfe hat hier eine Trocknung im Wasserbad gebracht. Methylethylketon ist ähnlich wie Aceton sehr gut im Wasser löslich. Der lösemittelbasierte Lack trocknet gleichmäßig, da alle Poren gleichmäßig mit Wasser gefüllt sind und so das Butanon überall konstant ausdiffundieren kann, was zu einer verformungsfreien Trocknung führt. Zusätzlich führt die relative verringerte Gravitation zu einem weniger stark ausgeprägten Schichtdickegradienten des Kupferlacks entlang der Dickenrichtung der Probe.



Abbildung 6.4: Spannungsinduzierte Verformung durch ungleichmäßige Trocknung des Kupferlacks.

Der Trocknungsprozess erhöht sich durch das Wasserbad von 30 Minuten auf ca. 5 Stunden mit anschließender Trocknung im Ofen für 4 Stunden um das restliche Wasser auszutreiben. Die so erzeugte Kupferschicht ist sehr spröde, aber elektrisch leitfähig und somit für eine elektrochemische Metallabscheidung grundsätzlich geeignet. Ein erwähnenswerter Effekt, der bei der Verwendung größere Schaumproben auffällt, ist die Vergrößerung der Außendimensionen durch die Verwendung des Lackverdünners Butanon. Das Polyurethan absorbiert Teile des Lösungsmittels und quillt hierdurch auf. Dieser Effekt ist irreversibel, ein Schrumpf auf die ursprüngliche Größe tritt bei der Trocknung also nicht auf. Tabelle 6.2 zeigt den Längenzuwachs durch das Lösemittel.

Tabelle 6.2: Längenwachstum von PU-Proben durch Tränken mit Butanon.

Porenzahl	Länge vorher [mm]	Länge danach [mm]	Wachstum [%]
10 <i>ppi</i>	124	147	18,5
20 <i>ppi</i>	122	144	18,0
30 <i>ppi</i>	124	146	17,7

Im Mittel vergrößert sich eine Probe durch die Vorbehandlung somit um ca. 18 %. Wie in Kapitel 3 erwähnt, wird auch eine weitere Sorte von Polyurethanschäumen verwendet. Diese sind bereits mit einer leitfähigen Kohlenstoffschicht mit einer Dicke von lediglich 3 μm beschichtet und erfordern zur Verwendung lediglich einen korrek-

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

ten Zuschnitt durch ein Skalpell und eine Reinigung mit Druckluft zur Befreiung von Staub und Schmutzpartikeln. Trotzdem ist es möglich, die Kohlenstoffschicht chemisch zu verändern.

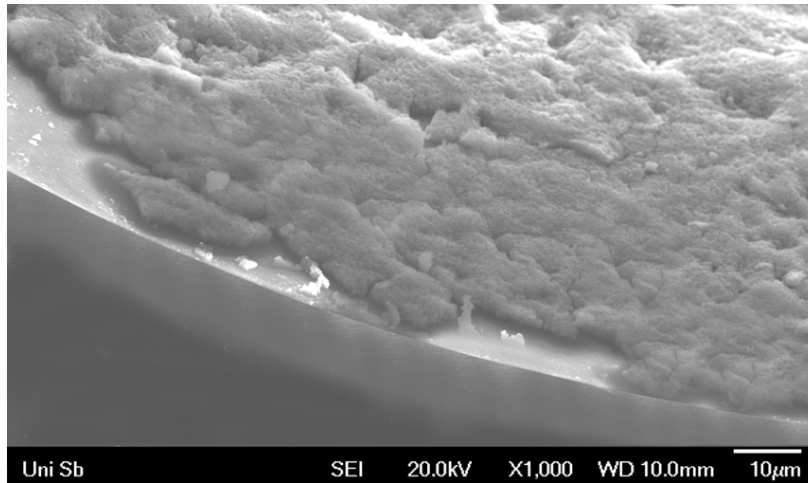


Abbildung 6.5: REM-Bild eines PU-Schaumstegs mit Kohlenstoffschicht.

6.1.2.1 Chemische und thermische Modifikation der Kohlenstoffschicht auf Polyurethanschäumen

In der Literatur, speziell im Bereich der Brennstoffzellen und Redox-Flow-Batterien, wird häufig ein Filz aus Kohlenstoff bzw. Graphit verwendet. Dieses Filz dient als Elektrode, welche die elektroaktive Oberfläche liefert und die Elektronen für die Redox-Reaktionen leitet. Um die Aktivität, als auch die Oberfläche zu erhöhen, werden diese chemisch und thermisch vorbehandelt [51][52]. Drei dieser Möglichkeiten werden in diesem Kapitel erläutert und untersucht.

- Thermische Aktivierung im Ofen
- Chemische Aktivierung durch Schwefelsäure
- Chemische Aktivierung durch Kaliumhydroxid

Die thermische Aktivierung ist eine einfache und effiziente Methode um die Anlagerung von Sauerstoffgruppen an der Kohlenstoffoberfläche zu forcieren und wird in der Literatur meist bei 250 °C und mehr durchgeführt. Da Polyurethan das Trägermaterial ist und nicht zerstört werden darf, ist dieser Schritt an die Temperaturbeständigkeit des PU gebunden. Je nach Polyurethanvariante variiert diese Beständigkeit. Das Maximum liegt aber bei ca. 180 °C. Die thermische Behandlung wird somit auf 150 °C begrenzt und für 24 Stunden im Ofen durchgeführt. Danach wird am

6.1 Präparation der Schäume

Rasterelektronenmikroskop eine EDX-Analyse (Energy dispersive x-ray spectroscopy) durchgeführt, bei der einzelne Elemente einer Probe quantitativ nachgewiesen werden können. Konkret ist der Sauerstoffgehalt einer Probe vor und nach der Behandlung relevant. Ist dieser erhöht, zeigt dies den Effekt der Oberflächenaktivierung, also der Anlagerung von Sauerstoffgruppen an der Oberfläche. Im Fall dieser Vorbehandlung sank der Wert von 74 auf 65 Zählungen von Sauerstoffatomen. Dieser Wert liegt im Bereich der Messtoleranz, zeigt somit aber auch, dass diese Vorbehandlung bei den anwendbaren Temperaturen keinen Effekt hat.

Die Vorbehandlung mit der Schwefelsäure (H_2SO_4) für 24 Stunden und anschließender Trocknung unter dem Abzug kann ebenso nicht gemäß den Literaturangaben durchgeführt werden, da konzentrierte Schwefelsäure das Polyurethan zersetzt. Es wurden niedriger konzentrierte Gemische angesetzt mit 10, 20 und 30 % und die Vorbehandlung wie soeben beschrieben durchgeführt. Die Schwefelsäure verändert zwar nicht die topologische Oberfläche des Kohlenstoff erhöhte aber die Menge der angelagerten Sauerstoffgruppen von 74 auf 152 "Counts", verdoppelte also den Basiswert. Auch für die Vorbehandlung durch Kaliumhydroxid (KOH) werden deutlich

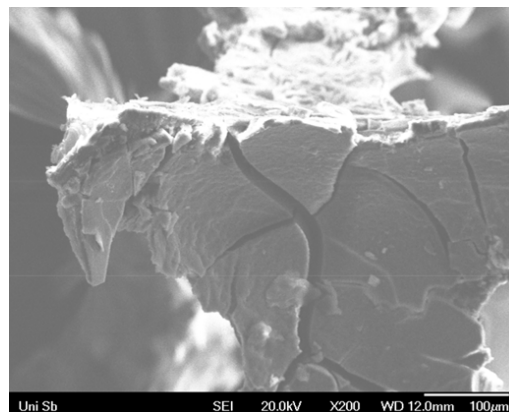


Abbildung 6.6: REM-Bild eines C-PU-Schaums nach Vorbehandlung mit 30 %iger Kalilauge.

höhere Konzentrationen empfohlen, die neben dem Polyurethan aber auch den aufgetragenen Kohlenstoff wie in [Abbildung 6.6](#) angreifen. Darum wurde die Konzentration auf einen sehr niedrigen Wert verringert, nämlich 2 %. In der Literatur kommen solche Werte nicht vor, dennoch konnten nach 24 Stunden in der Kalilauge und anschließender Trocknung im Abzug gute Ergebnisse erzielt werden. Die Menge der angelagerten Sauerstoffgruppen stieg von 74 auf ca. 900 Zählungen und auch die Oberfläche scheint sich durch diese Vorbehandlung zu verändern (vgl. [Abbildung 6.7](#)).

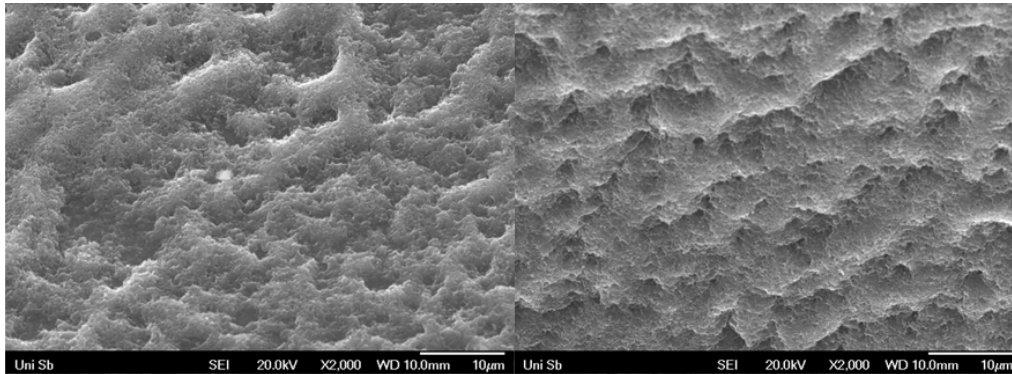


Abbildung 6.7: Vergleich einer C-PU-Oberfläche vor (l.) und nach einer Behandlung mit 2 %iger Kalilauge.

Die Oberfläche zeigt eine andere Topologie, die jedoch keine Oberflächenvergrößerung verspricht. Dennoch ist es sinnvoll diese Vorbehandlung allein schon aufgrund der drastischen Erhöhung der Sauerstoffgruppen in weiteren Arbeiten in Kombination mit der Elektrodeposition von Nickel zu testen.

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

Das folgende Kapitel zeigt die Problematik und die Lösung gleichmäßiger Nickelabscheidung über eine große Probenoberfläche. Zu Beginn werden Aluminiumschäume verwendet, diese aber im weiteren Verlauf aus projektbedingten sowie ökonomischen Gründen durch Polyurethanschäume ersetzt. Die Beschichtungen werden immer in der Upscaling-Anlage durchgeführt, wobei geringe Modifikationen im Aufbau dieser Anlage ebenso in diesem Kapitel erläutert werden.

6.2.1 Beschichtung von vorbehandelten Kupfer/Aluminiumschäumen

Der vorbehandelte 20 ppi Schaum wurde mittels abisolierten Kupferkabeln an 8 Punkten kontaktiert (vgl. Abb 5.3) und in das Bad eingesetzt. Bei einer Stromdichte von $1,5 \text{ mA/cm}^2$ wurde Nickel abgeschieden bis eine errechnete Schichtdicke von $90 \mu\text{m}$ erreicht war. Zu sehen ist diese Platte in Abb. 6.8. Eindeutig zu erkennen ist ein sehr starker Wildwuchs an den Randbereichen, welcher die Schichtdicke in der Mitte reduziert, da sich ein großer Teil des abgeschiedenen Nickels an den Kanten niederlässt. Dieser Effekt ließ sich bereits durch das Entfernen der seitlichen Anodenkörbe an der Halterung deutlich verringern. In Abbildung 6.8 ist neben der erhöhten Abscheidung an den Kanten auch die Kontaktierung durch die Kupferkabel zu er-

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

kennen. Diese werden für alle folgenden Versuche nur noch 20 mm abisoliert statt 30 mm um die Abscheidung an den Litzen und den Überstand an den Seiten selbst zu minimieren.



Abbildung 6.8: Erhöhtes Schichtwachstum an den Kanten der Schaumplatte.

Abbildung 6.9 zeigt Teile der nickelbeschichteten Schaumplatte. Zur weiteren mechanischen Charakterisierung bei einem anderen Lehrstuhl wurde diese per Wasserstrahlschneider in 40 Einzelproben je $50 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ unterteilt, gewogen und vermessen. Die daraus ermittelbare Dichte jeder Probe gibt Aufschluss über die generelle Homogenität der Schicht über die gesamte Platte. Die Proben in Abb. 6.9 stammen aus den Randbereichen sowie aus der Mitte und zeigen einen starken Unterschied im Gewicht und daraus resultierend einen Schichtdicke-Gradienten von außen nach innen.

Dieser Effekt wurde bereits von anderen Forschungsgruppen festgestellt. Je nach verwendetem Kathodenmaterial (Al, Cu, C) variiert dieser Gradient. Aluminium zeigte dabei bisher die beste Homogenität. Auch wenn die Kathodenoberfläche durch die Vorbehandlung eine dünne Kupferschicht besitzt, auf der sich das Nickel abscheidet, ist die Stromdichteverteilung durch die komplette elektrische Leitfähigkeit des Al-Schaums relativ gleichmäßig.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

Zur Vergleichbarkeit mit Nickelbeschichtungen auf anderen Kathodenmaterialien wird der Homogenitätskoeffizient eingeführt, welcher die Differenz der mittleren Schichtdicke von außen nach innen angibt.

$$H_P = \frac{d_{\text{außen}}}{d_{\text{innen}}} \quad (6.2)$$

Für die Aluminiumplatten beträgt dieser Wert 1,603.



Oben Links
10,680 g
-> 42,1 µm

Mitte
8,511 g
-> 28,5 µm

Unten Rechts
11,241 g
-> 45,7 µm

Abbildung 6.9: Vergleich des Gewichts und der Schichtdicke der geschnittenen Einzelproben anhand der Position auf der Schaumplatte.

6.2.2 Beschichtung von vorbehandelten Kupfer/PU-Schäumen

Die elektrochemische Beschichtung von Kupfer/PU-Schäumen wurde durchgeführt, da der Bezug von Aluminiumschäumen nicht mehr möglich war. Die Verwendung von Polyurethanschäumen als Templat für die Nickelbeschichtung stellt eine ökonomisch sinnvolle Weiterentwicklung dar, da die Kosten durch den Wechsel drastisch gesenkt werden können (ca. 80 %).

Die Nickelabscheidung auf den PU-Schäumen im Nickelsulfamat-Elektrolyten wurde analog zu den Aluminiumschäumen durchgeführt. Auch hier wurden die Platten in Einzelproben unterteilt. Aufgrund der Sprödeheit der Kupferschicht kann ohne aufgebraachte Nickelschicht keine Untersuchung der Kupferbeschichtung an einer geschliffenen Probe unter dem Mikroskop durchgeführt werden. Beim Wasserstrahl-schneiden oder Schleifen der Probe würde das Kupfer abblättern. Abb. 6.10 zeigt einen PU-Steg mit aufgebrachter Kupferschicht und anschließend abgeschiedenem Nickel. Bereits in der Mesoskala ist eine Varianz in der Schichtdicke des Kupfers deutlich zu sehen. Während an den scharfen Kanten aufgrund der geringen Oberfläche kaum Kupferlack haftet, lagert sich je nach Lage während des Dip-Coatings eine relativ

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

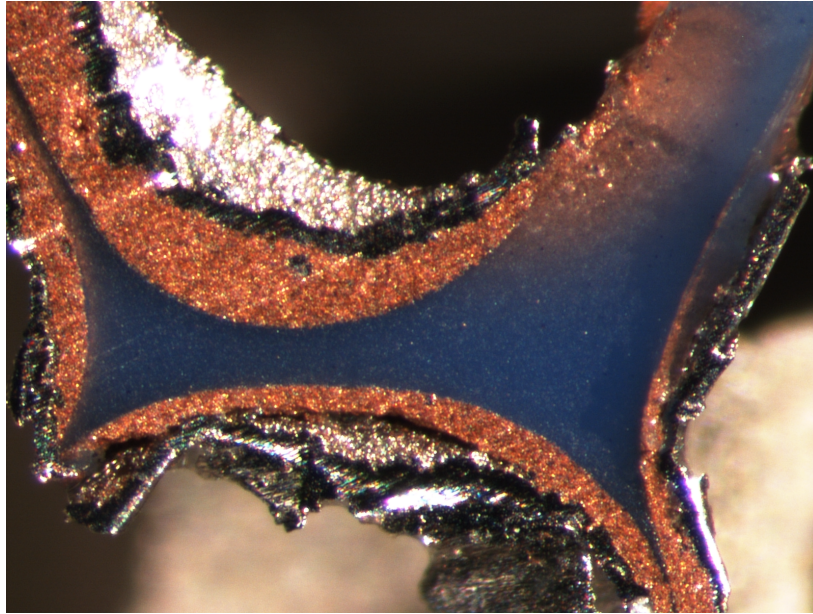


Abbildung 6.10: Schliffbild eines Ni/Cu/PU-Schaums.

große Menge in der Kehle des Steges bzw. des Knotens ab. Eine dickere Lackschicht erhöht natürlich auch den Leitwert an diesen Bereichen und damit auch die spätere Schichtdicke.

Die beschichtete Platte wurde in Einzelproben entsprechend dem Schnittmuster in Abb. 6.11 unterteilt. Jede Probe wurde mit einer Schieblehre vermessen, anschließend gewogen und aus diesen Werten die Dichte jeder Probe bestimmt.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

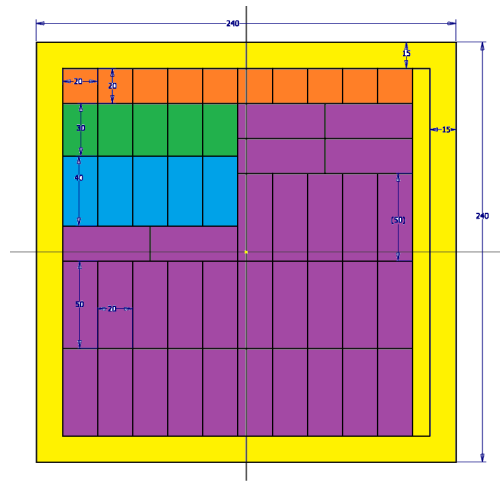


Abbildung 6.11: Schnittmuster zur Unterteilung in Einzelproben.

Betrachtet man nun die Makroebene, also die Dichteverteilung über die gesamte Platte, entstehen folgende Bilder. Neben einer starken Variation von Probe zu Probe ist auch deutlich ein Gradient in der Schichtdicke zu erkennen. Der Gradient findet seine Ursache jedoch nicht in der Nickelbeschichtung, sondern in der Vorbehandlung mit dem Kupferlack. Dieser erzeugt die hier sichtbare Dichteschwankung beim Herausziehen und Abtropfen aus dem Kupferlackbehälter. Am unteren Ende sammelt sich somit mehr Lack als an den oberen Bereichen. Die Lücken innerhalb der Schicht selbst stammen wahrscheinlich von mechanischen Einwirkungen, bedürfen aber einer genauen Untersuchung der Einzelproben unter dem Mikroskop.

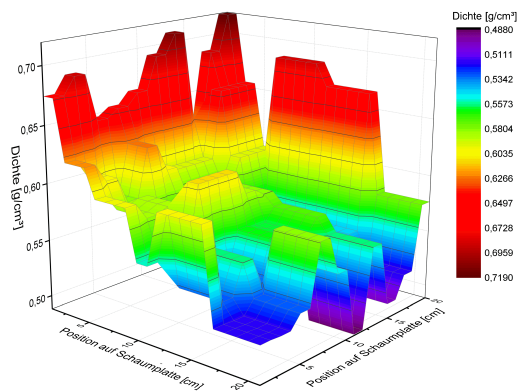


Abbildung 6.12: Perspektivische Ansicht der Dichteverteilung.

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

Während der Vorbehandlung mit dem Kupferlack verändert sich das Verhalten des PU-Schaums aufgrund des erhöhten Eigengewichts und der Aufnahme des Lösemittels Butanon. Die relativ starre Haptik wird sehr weich und flexibel. Durch diese Verhaltensänderung kollidieren Stege beim Eintauchen des Schaums in den Kupferlack, beim Herausheben, sowie beim Eintauchen in das Wasserbecken. Diese Kollisionen scheren den Kupferlack lokal ab, was in einer nicht elektrisch leitfähigen Zone resultiert.

Neben diesem Effekt tritt ein weiteres Phänomen auf, welches in Abbildung 6.13 zu sehen ist.



Abbildung 6.13: Teilweise unbeschichtete Bereiche nach einer Nickel-Elektrodeposition.

Scheinbar vollständig mit Kupfer beschichtete Bereiche werden nicht von einer Nickelschicht überzogen. Weitere Untersuchungen zeigten, dass diese Stellen vermehrt in Bereichen von Knoten, speziell in den Kehlen, lagen. Die Erklärung für diesen Effekt findet sich wahrscheinlich in zwei getrennten Ursachen. Zum einen war bereits in Abbildung 6.10 zu sehen, dass sich bevorzugt in den Kehlen eines Knotens eine dickere Schicht des Kupfers anlagert. Diese erfährt während des Trocknungsprozesses einen Schrumpf, welcher zwar genauso groß ist wie an sämtlichen anderen Bereichen des PU-Schaums, jedoch aufgrund der Anhäufung der Masse eine Schrumpfung in Richtung Massezentrum durchführt. Abb. 6.14 zeigt dieses Verhalten anschaulich.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

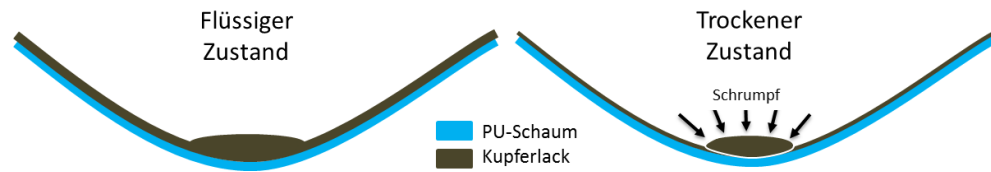


Abbildung 6.14: Fehlerverursachender Schrumpf des Kupferlacks im Bereich der Knotenkehlen.

Der zweite Effekt ist die mechanische Belastung des Schaums nach der Aushärtung des Kupferlacks. Die Sprödhheit dieser Schicht führt bei mechanischer Last zu Haarrissen an den Bereichen, die die größte Verformung erfahren. Da die Kräfte und Bewegungen, die ein Schaum während des Einbaus in die Schaumhalterung und der Bewegung im Elektrolytbad erfährt, sich aufgrund des Kräfteverlaufs in den Knoten bündeln, werden diese Bereiche am stärksten verformt. Somit ist es notwendig, den Schaum mit minimaler Belastung einzubauen und eine Anfangsschicht Nickel elektrochemisch abzuscheiden ohne die Probe in Bewegung zu versetzen. Das heißt, dass der Schaum nach dem Eintauchen in den Elektrolyten für mehrere Stunden still steht, während die Elektrodeposition läuft. Erst nach einer abgeschiedenen Nickelschicht von ca. 10 µm Dicke wird der Schaum in Bewegung gesetzt. Diese empirisch ermittelte Menge sorgt für eine ausreichende Stabilität während der Linearbewegung.

Um den Dichtegradienten auf der gesamten Platte zu verringern müssen die Parameter der Vorbehandlung optimiert werden. Der überschüssige Lack muss nach dem Herausziehen aus der Kupfersuspension schnellstmöglich entfernt werden, so dass überall eine möglichst homogene Schichtdicke generiert wird, die dick genug ist, um elektrisch leitfähig zu sein, aber dünn genug ist, um nicht zu fließen. Dies muss ohne mechanische Belastung wie Walzen, Wringen oder ähnliches erreicht werden. Hierfür wurde eine Art Gebläsering entworfen, durch den der Schaum nach dem Eintauchen in den Lack gezogen wird. Der Laborentwurf ist in [Abbildung 6.15](#) zu sehen.



Abbildung 6.15: Gebläsering zum Entfernen überschüssigen Lacks.

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

Der mit Kupfer beschichtete, feuchte Polyurethanschaum wird von unten nach oben durch den Ring gehoben, ohne dabei die Ränder zu streifen. Währenddessen liegt am Schlauch, welcher durch einen Kupferdraht im Form gehalten wird, Druckluft an, die an ca. 50 Löchern im Schlauch entweichen kann. Die Löcher sind so ausgerichtet, dass der Luftstrom nicht horizontal, sondern leicht nach unten geneigt verläuft. Die Druckluft treibt so den überschüssigen Lack von oben nach unten, bis er schließlich am unteren Ende der Schaumplatte abtropft. Der angelegte Druck von 2 bar wurde empirisch bestimmt.

Der gesamte Prozess dauert ca. 20 s und ist somit schnell durchgeführt. Das verwendete Zeitfenster verfügt über eine ausreichende Toleranz. Wird die Zeit stark unterschritten, sind die Lacküberschüsse nicht ausreichend entfernt. Dauert der Prozess zu lange, schreitet die Trocknung des Lacks zu schnell fort und der überschüssige Lack haftet an der Schaumoberfläche. Bis der Kupferlack ausreichend trocken ist, wird die Platte wie zuvor im Wasserbad gelagert. Die Nickeldeposition erfolgt wie bereits zuvor in der Upscaling-Anlage mit den bekannten Parametern. Die Verteilung der Dichte mit der optimierten Vorbehandlung ist in der nächsten Abbildung zu sehen.

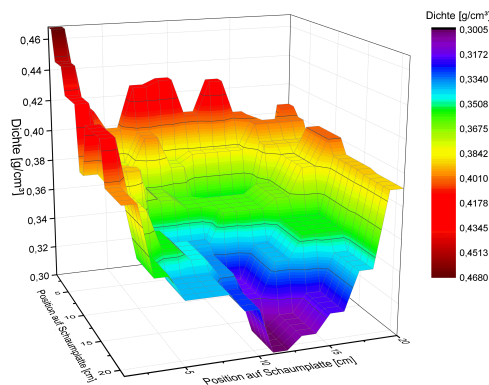


Abbildung 6.16: Dichteverteilung nach der Optimierung der Vorbehandlung.

Die Verbesserung der Homogenität in der Mesoskala ist eindeutig zu erkennen. Außer in den Randbereichen der Probe finden sich keine starken Schwankungen zwischen benachbarten Proben. Auch der Dichtegradient über der gesamten Probe konnte verbessert werden. Über eine Approximation lässt sich die Schichtdickenschwankung über die gesamte Platte errechnen. Mit der Annahme, dass die Nickelschicht mit einem konzentrischen Gradienten abgeschieden wird, kann so eine Verteilung der reinen Kupferbeschichtung errechnet werden.

Diese Berechnung führt zu dem Ergebnis, dass die Differenz zwischen maximaler und minimaler Kupferdicke lediglich 11 μm beträgt. Da es sich um ein simples Dip-Coating-Verfahren handelt, welches zusätzlich an einer sehr porösen Probe durchge-

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

führt wird, ist die Differenz über die gesamte Probengröße äußerst gering.

Trotz großen Forschungsaufwands zeigt die Kupferbeschichtung allerdings weiterhin große Schwächen. Ein schmaler Bereich innerhalb der Dicke der Probe zeigt über die komplette Probenplatte keine Nickelbeschichtung, obwohl die kupferfarbene Färbung der Oberfläche eine elektrische Leitfähigkeit impliziert.

Dieser Effekt wird weiterhin am Durchflussreaktor an kleineren Proben untersucht.

6.2.3 Beschichtung von kohlenstoffbeschichteten PU-Schäumen

Die Verwendung der PU-Schäume mit Kohlenstoffbeschichtung (C-PU) bedarf keiner Vorbehandlung außer der Entfernung von Schmutzpartikeln durch Druckluft. Die Proben wurden wie bei den anderen Polyurethanschäumen mit einem Skalpell zugeschnitten. Die Kohlenstoffschicht haftet gut, bröckelt aber bei Scherung ab. Daher ist auch hier eine behutsame Handhabung vorausgesetzt. Der Einbau erfolgt identisch zu vorherigen Versuchen. Da die C-PU Proben sehr flexibel sind, muss bereits beim Einsetzen in das Elektrolytbad darauf geachtet werden, dass die Probe nur entlang zweier Achsen (x und z) bewegt wird, da sich sonst die Probe verformt (vgl. Abb. 6.17).

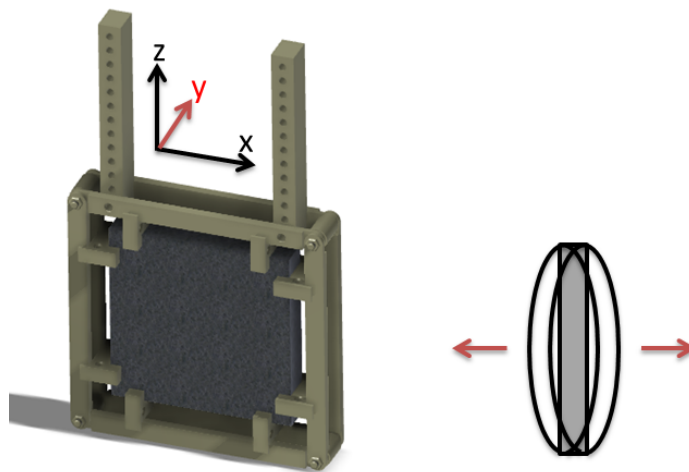


Abbildung 6.17: Verformung des C-PU-Schaums durch Translation entlang Y-Achse.

Wie im vorherigen Unterkapitel, werden auch hier zuerst 10 μm Nickel abgeschieden, bevor die Linearbewegung im Bad gestartet wird. Die Dichteverteilung sieht nach einer Abscheidung für 40, 80 und 100 μm Nickel wie folgt aus.

Wie man den Diagrammen entnehmen kann, steigt die Homogenität der Schicht mit Erhöhung der Schichtdicke. Entsprechend verhält sich auch der Homogenitätskoeffizient H_p .

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

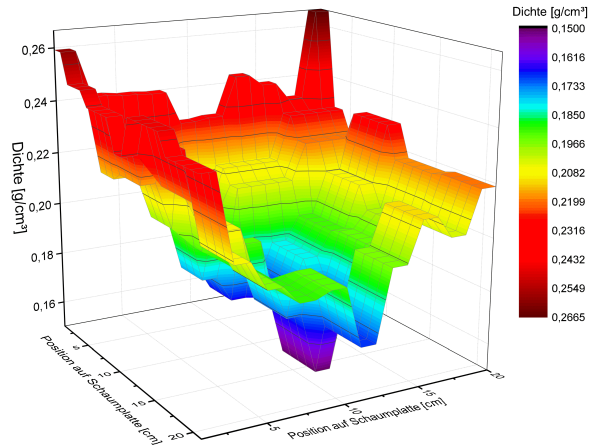


Abbildung 6.18: Dichteverteilung auf einer Ni/C-PU-Schaumplatte mit 40 μm Schichtdicke.

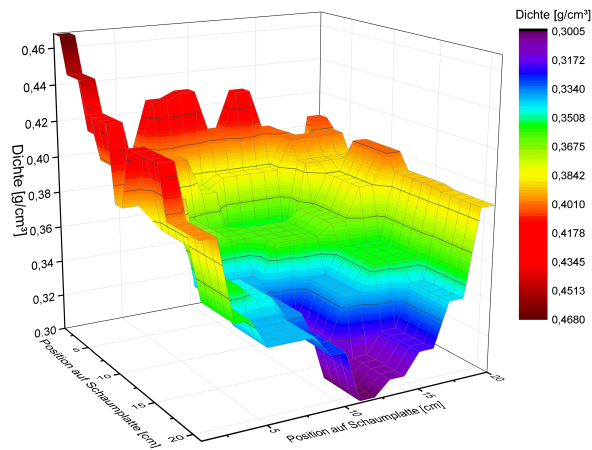


Abbildung 6.19: Dichteverteilung auf einer Ni/C-PU-Schaumplatte mit 80 μm Schichtdicke.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

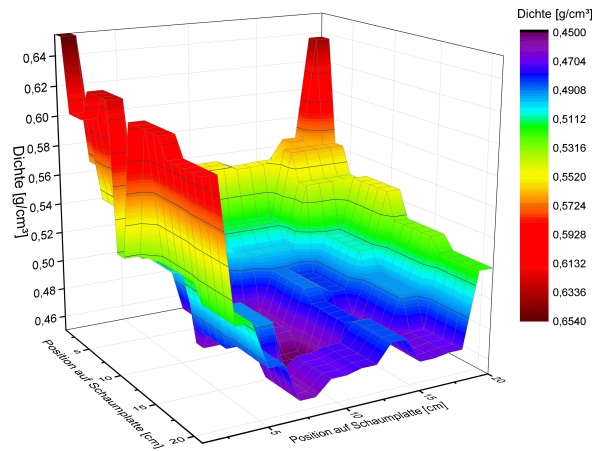


Abbildung 6.20: Dichteverteilung auf einer Ni/C-PU-Schaumplatte mit $120\ \mu\text{m}$ Schichtdicke.

Tabelle 6.3: Vergleich der Homogenitätskoeffizienten bei unterschiedlichen Schichtdicken.

-	$40\ \mu\text{m}$	$80\ \mu\text{m}$	$120\ \mu\text{m}$
H_p	1,776	1,557	1,453

Dies lässt als Schlussfolgerung zu, dass die Ursache für die Inhomogenität am Anfang des Elektrodepositionsprozesses liegt. Hierfür wird die eine Abscheidung innerhalb der ersten 5 Stunden beobachtet und das Schichtwachstum des Nickels untersucht. Die Probe wird hierbei im Intervall von 1 Stunde herausgenommen, fotografiert und wieder in das Bad eingesetzt. Aus den entstandenen Bildern kann dann das Beschichtungsverhalten und die Geschwindigkeit des Schichtwachstums bestimmt werden.

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen



Abbildung 6.21: Fortschritt der Nickelschicht nach 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden bei einer Stromdichte von $0,375 \text{ A/cm}^2$.

In Abbildung 6.21 ist deutlich zu sehen, dass sich die Schicht schrittweise ausbreitet, vergleichbar mit einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche. Die Ursache hierfür liegt in der elektrisch leitfähigen Beschichtung des Polyurethanschaums. Während Aluminium eine Leitfähigkeit von ca. $37 \times 10^6 \text{ S/m}$ und Kupfer sogar fast $60 \times 10^6 \text{ S/m}$ besitzen, erreicht Kohlenstoff in Form von Graphit lediglich $3 \times 10^6 \text{ S/m}$. Das heißt, dass der Stromabfall über die Länge so stark ist, dass lediglich Bereiche in der direkten Nähe der Kontaktierung bzw. der bereits elektrochemisch abgeschiedenen Nickelschicht ($14,6 \times 10^6 \text{ S/m}$) ein ausreichend starkes elektrisches Feld erzeugen können, um Nickelionen dort zu reduzieren. Um das Schichtwachstum zu beschleunigen benötigt man also eine leitfähigere Schicht (z.B. dicke Kohlenstoffschicht oder weiter Vorbehandlung mit metallischen Lacken). Trägt man den Flächenzuwachs gegen die Zeit bzw. die bereits abgeschiedene Schichtdicke auf, zeigt sich folgendes Bild.

In Abbildung 6.22 sieht man das Schichtwachstum, welches mit der Zeit immer geringer wird. Zu erwähnen ist hier, dass es sich bei der Angabe der Fläche in cm^2 nicht um die tatsächliche Oberfläche sondern um die projizierte Oberfläche handelt. Der Schaum wird hier also wie eine porenfreie Platte behandelt. Das Absinken des Beschichtungsfortschritts lässt sich mit der Verringerung der Stromdichte erklären. Da bei der Abscheidung der Strom konstant ist, aber die beschichtete Oberfläche mit der Zeit zunimmt, fällt die Stromdichte umgekehrt proportional ab. Falls eine konstante Ausbreitung der Nickelschicht gefordert ist, lässt sich eine Funktion einstellen, die den Strom, entsprechend der vergangenen Zeit und der daraus resultierenden Nickelschicht, anpasst.

Viel interessanter ist jedoch Abb. 6.23. Hier ist eine Kalkulation zu sehen, die zeigt, welche Schichtdicke nach welchem Zeitintervall abgeschieden wurde. Das Integral dieses Graphen zeigt somit die Schichtdicke am äußeren Rand der Platte, die abgeschieden wurde, bis eine vollständige Nickelschicht auf der gesamten Probe vorhanden ist. Das heißt, dass bereits eine ca. $10 \mu\text{m}$ dicke Nickelschicht an den äußeren Bereichen abgeschieden wurde, bis überhaupt eine Beschichtung in der Mitte der Schaumplatte möglich ist. Dieser Gradient ist somit unvermeidbar mit den vorhandenen galvanischen Bedingungen. Dieser Gradient steigt so lange bis eine ausreichend dicke Nickelschicht auf der Probe abgeschieden wurde, um eine möglichst

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

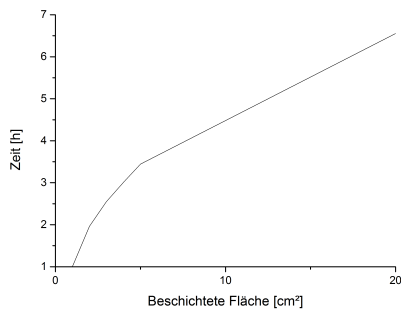


Abbildung 6.22: Zeitlicher Verlauf des Schichtwachstums.

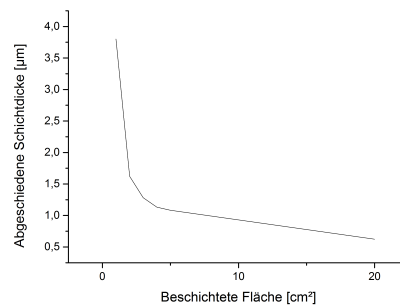


Abbildung 6.23: Aufgewachsene Schichtdicke in Abhängigkeit des Schichtwachstums.

homogene Stromdichte auf der gesamten Probe zu erreichen. Als Resultat erhält man also eine gleichmäßigere Abscheidung mit steigender Nickelschichtdicke. Aus den ermittelten Daten lässt sich so eine Approximation der Dichteverteilung errechnen, die zu dem Zeitpunkt herrscht, wenn die Nickelschicht im Zentrum der Schaumplatte angelangt ist. Die Kontaktierungspunkte zeigen klar die höchste Dichte, also die größte Schichtdicke. Da das Schichtwachstum mit weiterem Fortschreiten sich immer mehr verlangsamt, wird ein starker Abfall der Dichte bis hin zur Mitte erzeugt.

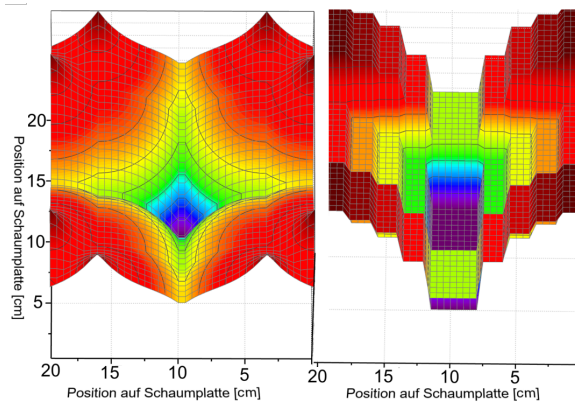


Abbildung 6.24: Approximation der Schichtdickenverteilung durch Schichtwachstums-Charakteristik. Detaillierter Verlauf (l.) und Diagramm bei Unterteilung in Einzelproben.

Unterteilt man diese Graphik nun in fiktive Einzelproben von $50 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, bildet also die Mittelwerte der einzelnen Bereiche zeigt sich ein ähnliches Bild, wie man es aus den bereits gezeigten Dichteverteilungen kennt.

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

Um eine generelle Verbesserung der Nickeldistribution zu erzielen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die erste Option, die auch dauerhaft verwendet werden kann, ist eine Verblendung der Randbereiche, an denen die Feldlinien des elektrischen Feldes gebündelt werden. Verwendet werden hierfür PVC-Blenden mit einer Breite von 15 mm. Da die Beschichtungscharakteristik sich gänzlich von der eines Aluminiumschaums unterscheidet, ist eine deutliche Verbesserung der Schichthomogenität entgegen der Literaturempfehlungen durch Verwenden größerer Blenden, nicht zu erwarten. Die Nickelschicht muss sich auch bei größeren Verblendungen erst aufbauen, der Gradient von 10 μm wird also bestehen bleiben, wird sich aber im weiteren Verlauf der Beschichtung schneller angleichen. Abbildung 6.25 zeigt die Modifikation an der Schaumhalterung.

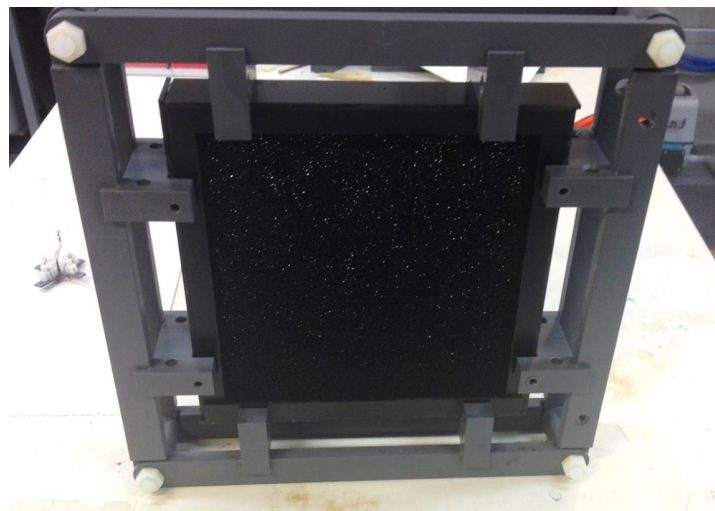


Abbildung 6.25: PVC-Blenden an den Rändern der Schaumplatte zur Minimierung des Wildwuchses.

Die Dichteverteilung einer Nickelelektrodeposition auf C-PU-Schaum mit einer Ziel-schichtdicke von 120 μm ist in Abbildung 6.26 zu sehen.

Als erster Effekt ist die Erhöhung der mittleren Dichte zu erkennen. Durch die Verblendung der Randbereiche scheidet sich mehr Nickel an den freien Flächen ab. Trotz der Blenden ist dennoch keine messbare Verbesserung des Dichtegradienten festzustellen. Um die Schichtdicke bzw. die Dichte im Zentrum der Schaumplatte zu erhöhen wird eine Kontaktierung mittels Titandraht angebracht. Diese befindet sich im selben Stromkreis wie die restlichen Kontaktierungen, kann also nicht separat gesteuert werden. Aufgrund des geringen Querschnitts von 0,8 mm^2 und des schlechteren Leitwerts von $2,3 \times 10^6 \text{ S/m}$ ist ein relativ geringer Stromfluss durch diesen Leiter zu erwarten, der dennoch einen sichtbaren Effekt erzielen sollte.

Wie in Abbildung 6.28 zu sehen ist, liegt die Dichte im Zentrum der Probe über dem

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

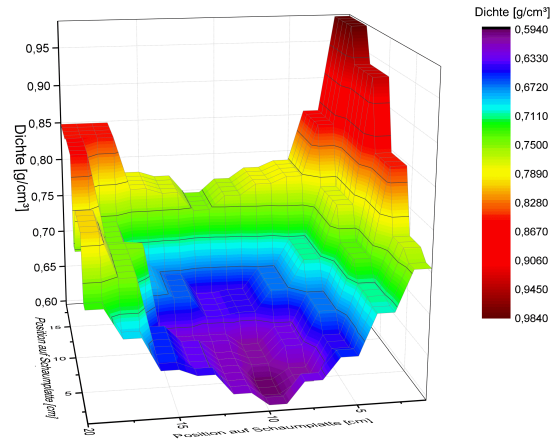


Abbildung 6.26: Dichteverteilung auf einer verblendeten Ni/C-PU-Schaumplatte mit $120\ \mu\text{m}$ Schichtdicke.

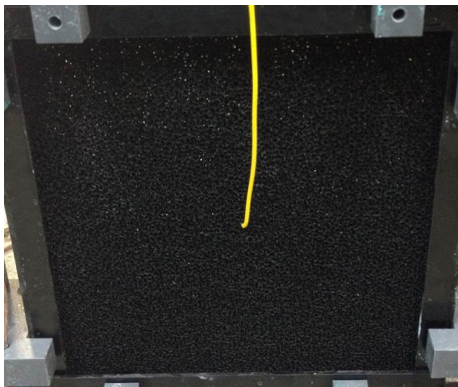


Abbildung 6.27: Langsam sinken- des Schichtwachstum auf C-PU-Schäumen.

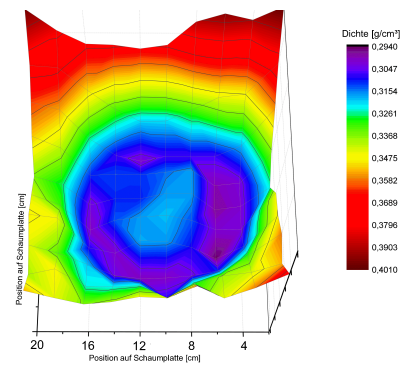


Abbildung 6.28: Abgeschiedene Schichtdicke in Abhängigkeit des Schichtwachstums.

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

Minimum. Der Einfluss der zusätzlichen Kontaktierung ist somit deutlich zu sehen.

Um ein homogeneres Ergebnis zu erreichen, wird die Kontaktierung im Zentrum auf vier Kontaktpunkte erweitert, welche kreuzförmig angeordnet sind. Die Abstände und die Positionen der Kontakte wurden durch die Berechnung in Abb. 6.24 bestimmt. Hierbei wurde versucht, möglichst äquidistante Abstände zwischen alle Kontaktierungen, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der PVC-Blenden, zu gewährleisten. Abbildung 6.29 zeigt die Kontaktpunkte. Die Kontaktierungen im Zentrum und am Rand wurden mit zwei separaten Potentiostaten und Funktionsgenerator angesteuert. Diese wurden so eingestellt, dass die Kontaktierungen an den Rändern in der selben Zeit die doppelte Ladungsmenge übertragen, wie die Kontaktierungen in der Mitte, also außen eine etwa doppelt so hohe Stromdichte herrscht wie innen.

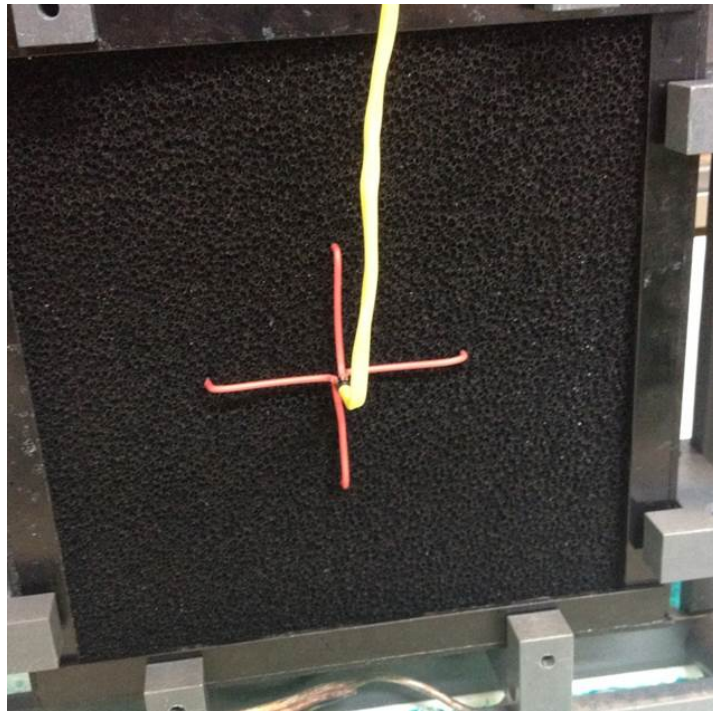


Abbildung 6.29: 4 Zusatzkontaktierungen im Zentrum der Probe.

In Abbildung 6.30 ist der Einfluss der Kontaktierung deutlich zu sehen. Die Dichte an den Kontaktierungspunkt ist im Vergleich zum direkten Umfeld erhöht. Lediglich die Mitte der Schaumplatte ist aufgrund der zusätzlichen Abschirmung durch den Knoten der vier Titandrähte schlechter beschichtet. Der Homogenitätskoeffizient beträgt 1,59 und liegt für C-PU in einem sehr guten Bereich.

6 Elektrodeposition auf großformatigen porösen Elektroden

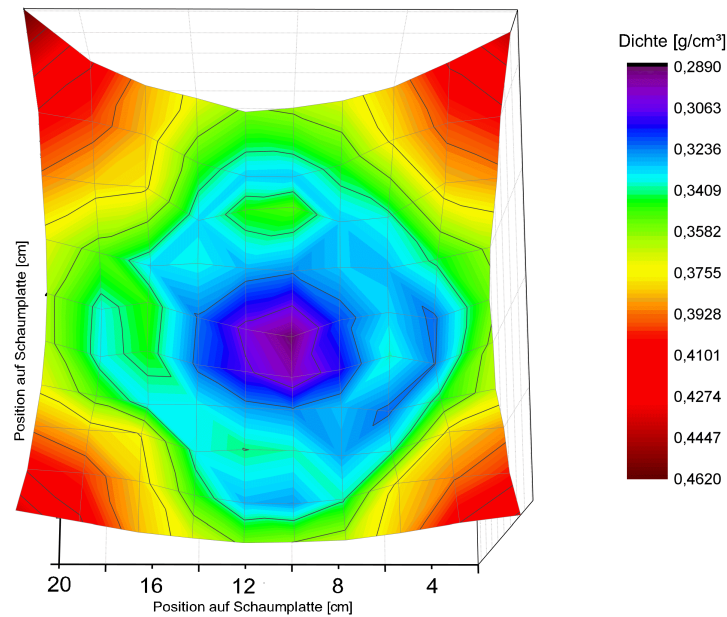


Abbildung 6.30: Dichteverteilung auf einer verblendeten Ni/C-PU-Schaumplatte mit 4 Zusatzkontaktierungen und 80 μm Schichtdicke.

6.2.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die elektrochemische Beschichtung von Schaumplatten aus Aluminium bzw. Polyurethan erläutert. Aluminium gilt bezüglich der bisher gewonnenen Erfahrung aus früheren Arbeiten als Referenz in Sachen Stabilität, Beschichtungshomogenität und Preis. Aluminium erlaubt bereits ohne starke Modifikationen an der Kontaktierung oder Verblendung sehr gleichmäßige Abscheidung über die gesamte Fläche. Hauptursache hierfür ist die sehr hohe elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Kohlenstoff oder einer dünnen Kupferschicht. C-PU-Schäume benötigen eine aufwändige Kontaktierung die bei unterschiedlichen Geometrien erneut kalkuliert werden müssen. Sollte sich dieses Material industriell durchsetzen, ist eine Computergestützte Kalkulation das Mittel der Wahl. Theoretisch wäre auch eine Vorbeschichtung mit einem Kontakt-Array denkbar, welches den Schaum an beispielsweise 40 Punkten kontaktiert und so eine gleichmäßige dünne Kupfer-, Nickel- oder andere Metallschicht abscheiden lässt. Bei ausreichender Schichtdicke und dazugehöriger Leitfähigkeit wird das Array entfernt und der Schaum regulär beschichtet. Preislich liegt Aluminium mit einem Preis von ca. 1500 €/m² weit über der neuen Alternative aus kohlenstoffbeschichtetem Polyurethan mit einem Preis von lediglich

6.2 Elektrochemische Beschichtung auf offenporigen Schäumen

15 €/m²; zwischen beiden ist der PU-Schaum mit Kupferbeschichtung angesiedelt mit ca. 700 €/m². Bezüglich der Stabilität können nur Vergleiche aus früheren Arbeiten und Publikationen gezogen werden, welche in Kapitel 9 zu finden sind.

7 Durchflussreaktor

Die in Kapitel 5 erwähnte Upscaling-Anlage dient zur Beschichtung großformatiger Proben. Für kleine Proben wurde in einer früheren Arbeit ein Anodenkäfig konstruiert. In der Mitte des Käfigs befindet sich die Probe, während an allen sechs Seiten des kubischen Käfigs Anodenkörbe positioniert sind. Zusätzlich wird die Probe mit Elektrolyt durchspült, indem die Öffnung eines Pumpenschlauchs an einer Seite der Probe positioniert wird [3]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Alternativen hierzu gefunden werden, um die Beschichtungsqualität in Bezug auf die Homogenität zu verbessern.

7.1 Konzept & Aufbau

Das in diesem Kapitel vorgestellte Konzept sieht eine statische Positionierung der Probe, ähnlich dem Aufbau aus [3] vor, allerdings wird der Schaum in einer Art Kanal mit einem Durchmesser von 90 mm positioniert, Anodenkörbe nur an 2 Seiten in einem Abstand von ca. 60 mm zur Probe angebracht und der Kanal als Ganzes geflutet und mit Elektrolyt durchspült. Durch diesen Aufbau soll eine Umgebung geschaffen werden, die der in der Upscaling-Anlage ähnelt. Abbildung 7.1 zeigt eine Schnittansicht des entwickelten Durchflusskonzepts. Der Elektrolyteinlass (1) ist am tiefsten Punkt und der Elektrolytauslass (2) ist am höchsten Punkt der Kammer positioniert, um sicher zu stellen, dass die Zelle komplett mit dem wässrigen Elektrolyten gefüllt werden kann. Punkt 3 zeigt einen der beiden Anodenkörbe, die zu beschichtende Probe (4) liegt zwischen diesen. Wasserdichte Kabeldurchführungen (5) nach IP65-Standard gewährleisten die Kontaktierung von Anoden und Kathode. Die angeströmten Kanten der Schaumprobe werden durch eine Abschirmung (rot) bedeckt, um sogenannten Wildwuchs der Nickelschicht zu vermeiden. Ebenso werden auch die Anodenkörbe so im Kanal eingespannt, dass diese die gleiche freibleibende Fläche zeigen, wie die Probe, d.h. die Blenden für Anoden und Probe besitzen das gleiche Fenster.

7 Durchflussreaktor

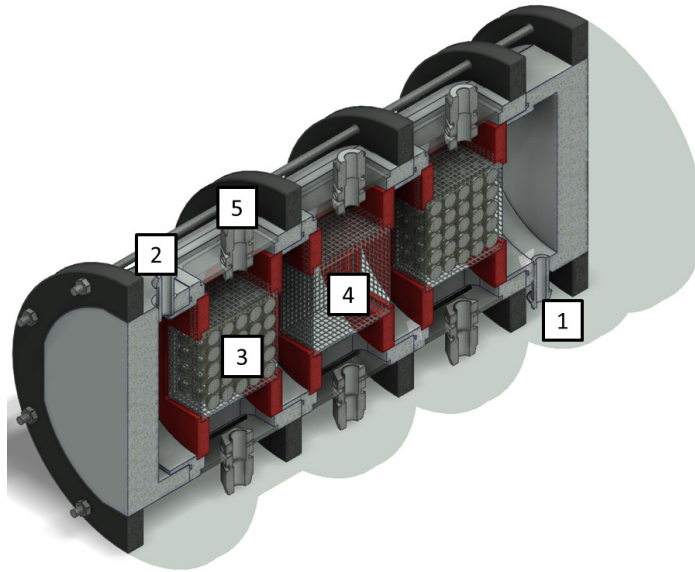


Abbildung 7.1: Schnittansicht des Durchflussreaktors.

Der Elektrolytfluss, der notwendig ist um ähnliche Flussgeschwindigkeiten wie in der Upscaling-Anlage zu erreichen, wird durch eine Pumpe (5) der KNF Neuberger GmbH des Typs NF 600 KP BLDC PP erzeugt [48]. Mit einer Verschaltung mehrerer 3-Wege-Ventile ist es möglich, die Flussrichtung zu ändern, den Elektrolyten aus dem Reaktor (3) abzupumpen oder die Zelle mit destilliertem Wasser (2) zu spülen. Der Elektrolyt wird in einem beheizten Reservoir (1) gelagert und gewartet und bei Betrieb durchgehend durch eine Polypropylen-Filterkerze gereinigt (6). Der fertige Aufbau wurde unter einem Abzug aufgebaut und betrieben.

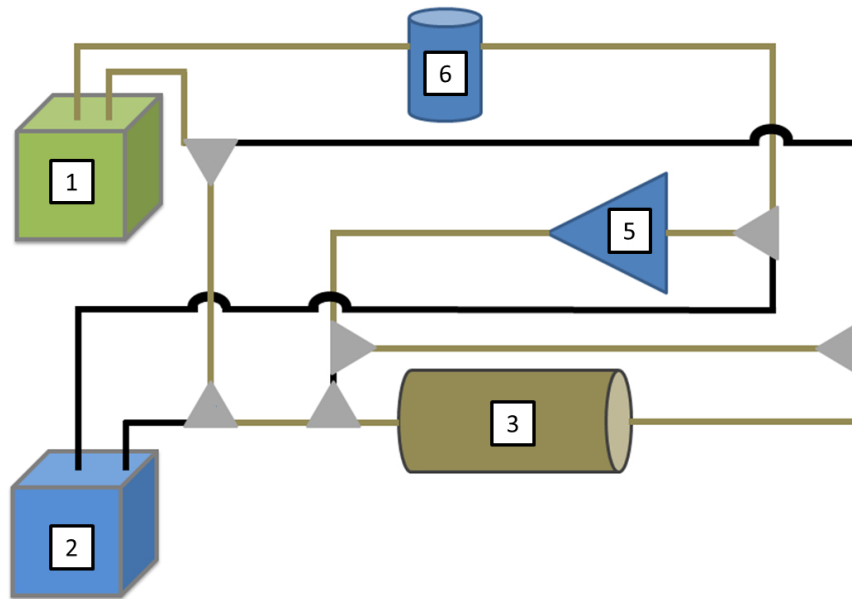


Abbildung 7.2: Schema der Ventilverschaltung.

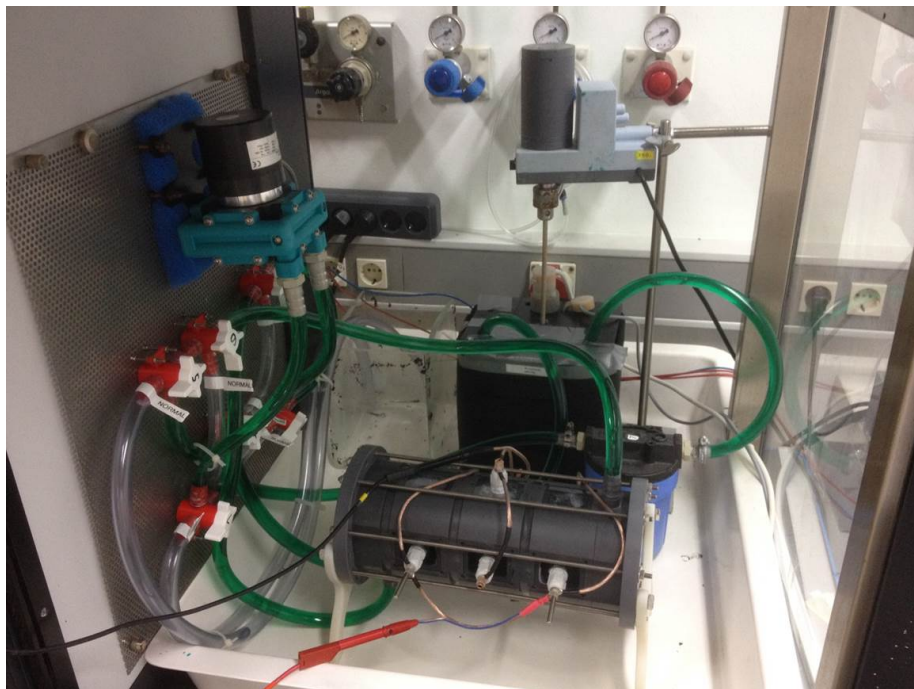


Abbildung 7.3: Fertiger Reaktoraufbau.

7.2 Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von vorbehandelten Cu-PU-Schäumen

In Kapitel 6.2.2 wurde auf das Problem der unzureichenden Elektrodeposition in den inneren Bereichen der kupferbeschichteten PU-Schäume hingewiesen. Um die Kapazitäten in der Upscaling-Anlage frei zu halten wurde der Durchflussreaktor zur weiteren Untersuchung verwendet. Hierbei wurden sämtliche Modi, die der Reaktor bietet verwendet, um die Beschichtungsqualität zu verbessern bzw. die Ursache der schlechten Qualität zu finden.

Für den ersten Versuch wird ein PU-Würfel mit 20 ppi und einer Kantenlänge von 50 mm mit der bekannten Kupfersuspension vorbehandelt und in den Reaktor eingespannt. Anodenkörbe wurden auf der angeströmten und nicht angeströmten Seite befestigt und jegliche Verblendung der Probe zunächst unterlassen, d.h. der Würfel stand unabgeschattet im Reaktor. Danach wurde der Elektrolyt mit einer Durchflussmenge von 3 L/min und die Abscheidung bei einer Stromdichte von $1,5 \text{ mA/cm}^2$ gestartet, bis eine Schichtdicke von $80 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht war. Danach ergab sich folgendes Bild.

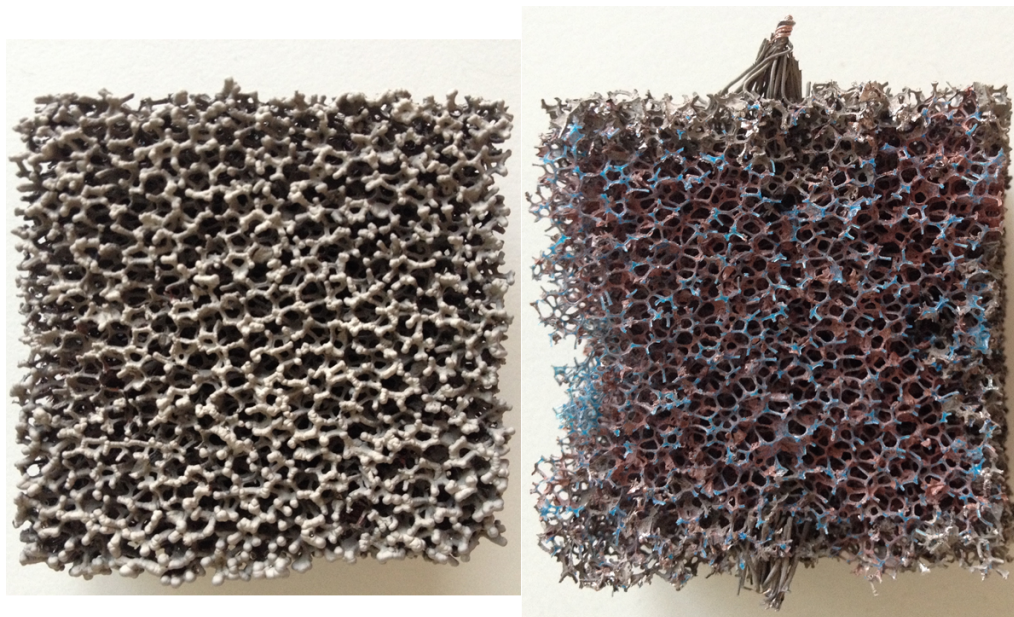


Abbildung 7.4: Ni/Cu-PU-Schaum nach der freistehenden Beschichtung im Durchflussreaktor bei Standardbedingungen. Angeströmte Fläche (l.) und Schnittbild durch die Mitte (r.).

7.2 Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von vorbehandelten Cu-PU-Schäumen

Auf den ersten Blick wirkt die Abscheidung gleichmäßig, zeigt jedoch an beiden anodenzugewandten Seiten verstärkten Wildwuchs. Eine Beschichtung im Zentrum des Schaums ist jedoch nicht vorhanden. Möglich ist, dass im Kern der Probe kein Strom fließt und deshalb keine Abscheidung stattfindet. Aus diesem Grund wird eine Schaumprobe beschichtet, bei der nur eine Kontaktierung bis in den Schaumkern installiert ist. Die Abscheidungsparameter sind identisch mit den vorherigen.

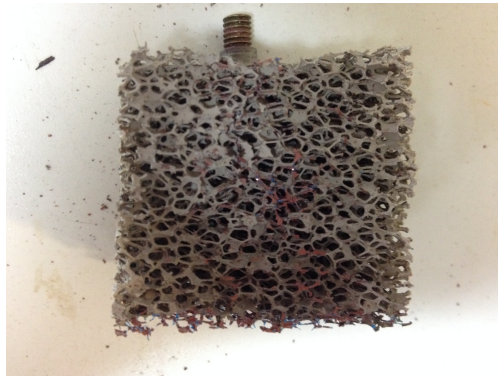


Abbildung 7.5: Ni/Cu-PU-Schaum nach Elektrodeposition mit Kernkontakt.



Abbildung 7.6: Schnittbild des Ni/Cu-PU-Schaums mit Kernkontakt.

Auch hier sieht die abgeschiedene Metallschicht bis auf die verschlossenen Poren relativ gut aus. Beim Betrachten der freigeschnittenen Fläche des Zentrums der Probe in [Abbildung 7.6](#) offenbaren sich allerdings deutliche Mängel in der Beschichtung. Auch diesmal ist der Kern der Probe nicht beschichtet. Beim Durchtrennen in der Mitte ist zudem auch der spröde Kupferlack abgeblättert, so dass der blaue PU-Schaum blank liegt. Die Stromdichteverteilung innerhalb der Probe kann jedoch aufgrund dieses Ergebnisses als Fehlerursache ausgeschlossen werden, denn die vorhandene Kontaktierung umgeht diese Problematik.

Als Nächstes wurde der Einfluss der Elektrolytströmung untersucht, mit der Absicht bei einer höheren Strömung eine bessere Abscheidung zu erzielen. Die maximale Fördermenge der Pumpe beträgt 5 L/min, eine starke Erhöhung der Flussgeschwindigkeit ist bei dem gegebenen Reaktorquerschnitt also nicht mehr möglich. Deshalb werden Blenden eingebaut, die den Querschnitt auf 4 cm² verringern und die Cu-PU-Probe darin eingesetzt. Dies erhöht die theoretische Flussgeschwindigkeit um den Faktor 16. Außerdem wurde nur der Anodenkorb an der angeströmten Seite kontaktiert, um die Auswirkung bei rein unterstützender Wirkung der Elektrolytströmung zu sehen. Also nur die beschleunigte Transportierung der Metallionen in Richtung Kathode.

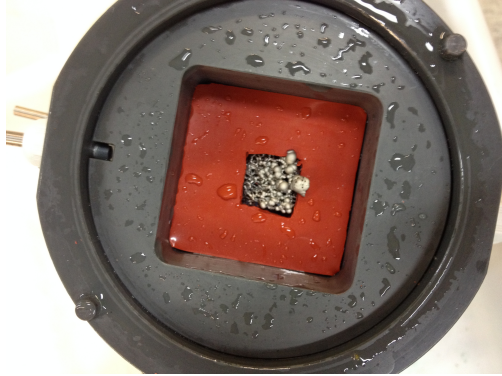


Abbildung 7.7: Ni/Cu-PU-Schaum nach Elektrodeposition mit Kernkontakt.



Abbildung 7.8: Schnittbild des Ni/Cu-PU-Schaums mit Kernkontakt.

Abbildung 7.7 und 7.8 zeigen das Ergebnis dieser Abscheidung. Wie sich zeigt, ist der Wildwuchs an der angeströmten Fläche sehr stark. Die Strömung hatte bei den kupferbeschichteten Proben keine merkliche Verbesserung gebracht. Es ist eher eine Verschlechterung der Abscheidung zu sehen. Unterhalb des Wildwuchses, also direkt hinter der angeströmten Probenfläche findet sich nahezu kein abgeschiedenes Nickel.

Dieses Ergebnis lässt folgende Schlussfolgerung zu: Das Problem der unzureichenden Elektrodeposition im Kern ist nicht in der Abscheidungsumgebung zu finden, sondern muss in der Kupfervorbehandlung seinen Ursprung haben. Deshalb wurde eine 10 ppi PU-Probe mit den Maßen $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ mit Kupferlack vorbehandelt und nach dem Trocknen gleichmäßig an den Seiten gekürzt, dass nur noch der Kern der Probe mit den Maßen $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ übrig war. Dieser wurde wie gewohnt in den Reaktor eingebaut und elektrochemisch beschichtet. Die entstehende hohe Überspannung von mehr als 20 V deutete schon einen sehr hohen Widerstand der Probe bzw. eine nicht kontaktierte Probe an. Eine Überprüfung der Kontaktierung brachte keine Besserung. Die Schlussfolgerung daraus lautet also, dass die Kupferbeschichtung in der Mitte keine Leitfähigkeit besitzt trotz scheinbar vorhandener Kupferschicht.

7.3 Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von C-PU-Schäumen

Die Vorbehandlung mit Kupferlack liefert über die gesamte Probe keine leitfähige Oberfläche. Die äußeren Bereiche besitzen die nötige elektrische Leitfähigkeit, während der Kern diese nicht aufzeigt trotz optisch einwandfreier Schicht. Die genaue Ursache dieses Effekts, der nur beim Dip-Coating, aber nicht beim Spraycoating auftritt, konnte nicht genau bestimmt werden. Wenn keine gleichmäßige, dünne Kupferschicht gefordert ist, sondern nur eine generelle Beschichtung einer porösen Probe, wäre somit das Spraycoating eine Option. Ein Ziel dieser Arbeit ist es allerdings, eine gleichmäßige Schicht über die gesamte Probe, auch bei Schaumplatten, zu erreichen.

7.3 Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von C-PU-Schäumen

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert wurde, lassen sich poröse Elektroden nicht homogen in ihrer Dicke beschichten. Diese Inhomogenität steigt mit der Dicke der Probe an. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen wurden C-PU-Schäume im Reaktor unter verschiedenen Bedingungen elektrochemisch mit Nickel beschichtet und die Schichtdickenverteilung innerhalb der Probe untersucht. Ziel war es, die Homogenität zu verbessern und die möglichen Einflüsse darauf genauer zu verstehen.

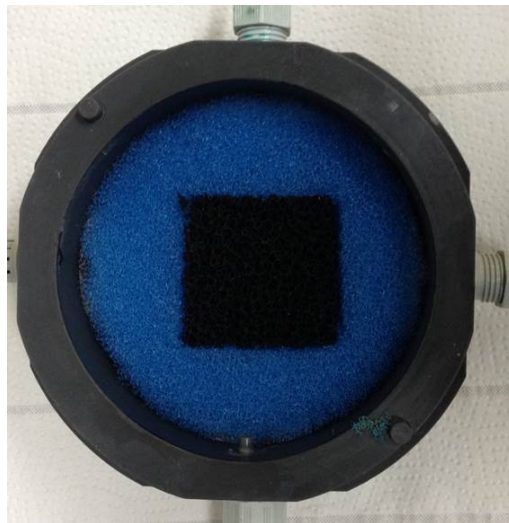


Abbildung 7.9: Eine durch PU-Schaum eingespannte C-PU-Schaumprobe im Reaktor.

Alle Proben wurden wie in Abbildung 7.9 im mittleren Segment des Reaktors eingebaut. Der blaue PU-Schaum schließt bündig mit dem Reaktor ab und besitzt die selbe Dicke wie der Probenschaum. Die C-PU-Probe in der Mitte wurde von vier Seiten

7 Durchflussreaktor

kontaktiert. Neben der Zentrierung der Probe erfüllt der PU-Schaum einen entscheidenden Punkt. Die Strömung des Elektrolyts erfolgt gleichmäßig über den gesamten Reaktorquerschnitt, stellt also ein Kontinuum dar und kommt somit sehr nahe an die Beschichtungsumgebung der großen Schaumplatten ran.

Für die erste Messreihe wurde nur ein Anodenkorb eingesetzt und ohne Strömung abgeschieden. Im Laufe von 24 Stunden wurde drei mal der Elektrolyt umgewälzt, um ihn zu reinigen und frischen Elektrolyten nachzuliefern. Hierbei wurde die Abscheidung unterbrochen, um jegliche Strömungseinflüsse bei der Auswertung ausschließen zu können. Es wurden auf diesem Wege drei Proben beschichtet. Die erste für 6 Stunden, die zweite für 24 Stunden und die dritte für 48 Stunden. Im Anschluss wurden diese in der Mitte mittels Diamantsäge durchtrennt und geschliffen um den Schichtdickengradienten von anodenzugewandter zu anodenabgewandter Seite zu bestimmen. Abbildung 7.10 zeigt den Verlauf der Schichtdicke innerhalb der Proben.

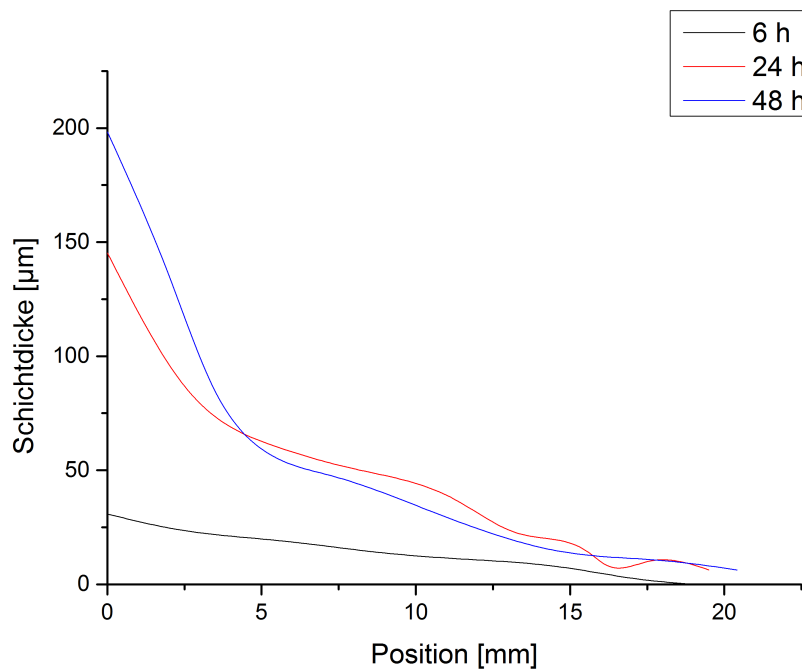


Abbildung 7.10: Schichtdickengradient bei einer 20 mm dicken, nickelbeschichteten C-PU-Probe nach 6, 24 und 48 Stunden ohne Elektrolytströmung.

Der Gradient steigt mit zunehmender Schichtdicke an. Während nach 6 Stunden ein relativ lineares Gefälle zu erkennen ist, bildet sich nach 24 bzw. 48 Stunden ein starkes Gefälle in den ersten 5 mm der Probe aus. Um den Einfluss der Strömung zu bestimmen wird eine Probe für 48 Stunden in den Reaktor eingesetzt und elektro-

7.3 Charakterisierung des Beschichtungsverhaltens von C-PU-Schäumen

chemisch beschichtet, wobei eine Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten von 0,027 m/s erzeugt wird. Dieser Wert entspricht dem Mittelwert der Geschwindigkeit in der Upscaling-Anlage. Der Schichtdickenverlauf ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

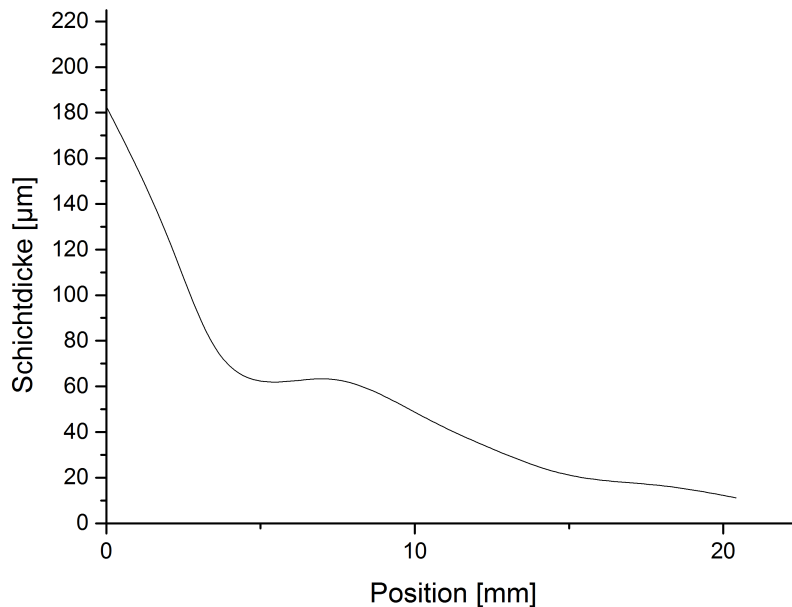


Abbildung 7.11: Schichtdickengradient bei einer 20 mm dicken, nickelbeschichteten C-PU-Probe nach 48 Stunden mit Elektrolytströmung.

Der Einfluss der Strömung auf den ersten 7-8 mm ist klar zu erkennen. Der anfängliche starke Schichtdickenabfall ist gemildert und die Metallionen werden weiter durch die Probe transportiert. Weitere Auswirkungen sind anhand dieses Graphen nicht zu erkennen.

Der bereits erwähnte Gradient an der anodenzugewandten Seite verstärkt sich mit der Erhöhung der abgeschiedenen Schichtdicke. Dieser Effekt beruht auf der kontinuierlichen Verringerung der Porosität während der Elektrodeposition. Je dicker die Stege durch die Metallabscheidung werden, desto kleiner werden die Fenster, durch die die Metallionen wandern können. Dies wird bei ausreichender Schichtdicke dann dazu führen, dass sich nur noch an den Aussenflächen Metallionen abscheiden lassen, während innengelegene Bereiche vollkommen unangetastet bleiben (ähnlich den Cu-PU-Proben) und sich somit die Schichtdicke in der Mitte nicht weiter erhöhen kann. Wenn man diesen Effekt anhand des Graphen bei 6 Stunden Ab-

7 Durchflussreaktor

scheidendauer aus Abbildung 7.10 approximiert, lässt sich dieser theoretisch aus jeder Schichtdicke herausrechnen, wenn er auch praktisch nicht trennbar bzw. vermeidbar ist. Anhand den vorgestellten und weiteren gewonnenen Datensätzen lässt sich nun der Schichtdickengradient in C-PU-Schäumen aufschlüsseln und eröffnet somit auch Optimierungsmöglichkeiten. Abbildung 7.12 zeigt das Schichtdickenprofil einer Schaumplatte, welche in der Upscaling-Anlage mit Nickel beschichtet wurde.

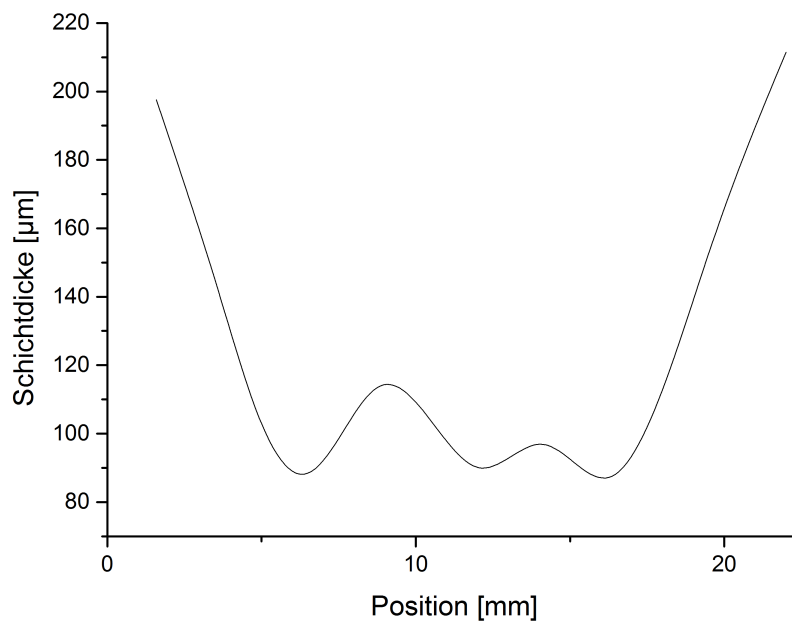


Abbildung 7.12: Schichtdickenverlauf einer regulär beschichteten Ni/C-PU-Platte.

Hier ist an beiden anodenzugewandten Seiten der starke Abfall der Schichtdicke zu erkennen. Um dieses Profil (1) aus den gewonnenen Daten der Reaktorversuche nachzustellen, werden folgende Einflüsse addiert, um ein theoretisches Schichtdickenprofil (4) zu erzeugen.

- Theoretisches Profil ohne Strömungseinflüsse bei Anodenseite links (2)
- Theoretisches Profil ohne Strömungseinflüsse bei Anodenseite rechts (3)
- Einfluss der Verkleinerung der Poren durch Verdickung der Stege (5)
- Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit (6)

Was nun aus den Graphen (2),(3),(5) und 6 durch Addition entsteht, ist Graph (4), ein

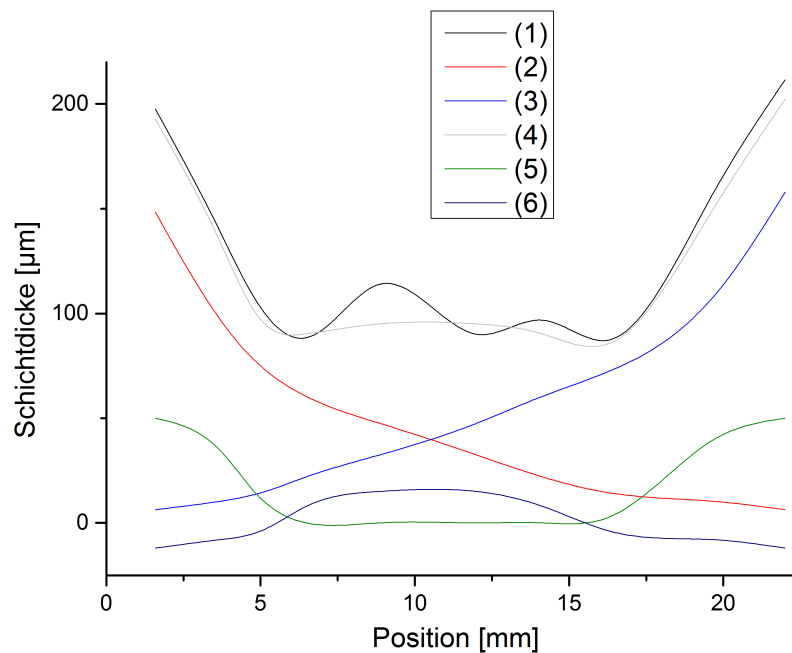


Abbildung 7.13: Addition von Einzelgraphen zur Erklärung des Beschichtungsphänomens.

Schichtdickenprofil, welches dem ursprünglichen Profil einer Probe aus der Upscaling-Anlage sehr ähnelt.

7.4 Fazit

Das Prinzip des Flussreaktors erlaubt es in seinem jetzigen Aufbau die Bedingungen der Upscaling-Anlage grundsätzlich zu imitieren. Mit einem benötigten Elektrolytreservoir von lediglich 5 L ist es somit möglich Experimente in kleinem Maßstab durchzuführen, die auch auf den nächst größeren Maßstab anwendbar sind.

Die Problematik mit der Kupferbeschichtung, welche im Kern keine Leitfähigkeit aufweist, konnte auch beim Flussreaktor gezeigt werden. Dies scheint ein Problem der Vorbehandlung zu sein, welches aber durch die deutlich vielversprechendere Alternative des kohlenstoffbeschichteten PU-Schaums keines weiteren Aufklärungsaufwands bedarf.

Das volle Potenzial konnte der Reaktor in der Erstellung einer Schichtbildungscharakteristik der C-PU-Schäume entfalten. Mit den gewonnen Daten ist es möglich die Schichtdickenprofile aus der Upscaling-Anlage im Reaktor nachzustellen und die ein-

7 Durchflussreaktor

zelenen Einflüsse aufzuschlüsseln. Die Anwendbarkeit sollte auch für Proben mit anderen Porengrößen gegeben sein. Damit stellt der Durchflussreaktor eine wichtige Komponente in der Charakterisierung von Hybridschäumen dar.

Ein Spraycoating, welches ein gleichmäßiges Bild durch eine maschinelle Führung der Sprühdüse erzeugt, war im Rahmen dieser Arbeit zeitlich nicht umsetzbar.

8 Rotationsbeschichter

In diesem Kapitel wird ein neuer Ansatz zur Beschichtung kleiner poröse Elektroden erläutert, welcher nur einen einfachen, günstigen Aufbau benötigt. Die schnelle Rotation von Kathoden zur Optimierung des Stofftransports ist in anderen Bereichen der Galvanotechnik bereits in Verwendung, wurde für Schaumstoffe bisher jedoch nicht getestet. In den folgenden Unterkapiteln wird der Aufbau im Labormaßstab dargestellt, dem eine anschließende Charakterisierung und ein Fazit folgt.

8.1 Aufbau

Ein neuer Ansatz zur elektrochemischen Beschichtung von porösen Elektroden, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, beruht auf der rotierenden Bewegung der Probe innerhalb des Elektrolyten. Durch diese Methode soll eine kontinuierliche Badbewegung als auch forcierte Strömung durch die offenporigen Elektroden gewährleistet werden. Das Verfahren ähnelt der rotierenden Scheibenelektrode (RDE), eines der wenigen Systeme, bei denen es bisher gelungen ist eine Durchtritts-Stromdichte-Potentialkurve zu erhalten, also den Einfluss des Stofftransports rechnerisch zu erfassen und aus den Messergebnissen zu eliminieren. Erzielt wird dies durch das erzeugte Strömungsprofil bei der RDE, welches in Abb. 8.1 zu dargestellt ist.

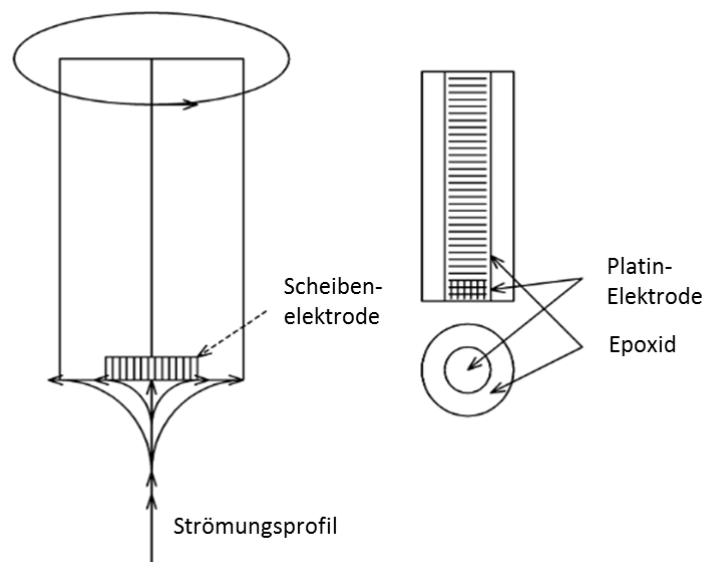


Abbildung 8.1: Aufbau einer rotierenden Scheibenelektrode.

8 Rotationsbeschichter

Die Limitierung durch den Stofftransport bei der elektrochemischen Beschichtung der porösen Elektrode soll minimiert oder gar eliminiert werden, um so die bestmögliche Homogenität bei der Schichtdickenverteilung zu erzielen. Während die Drehzahlen bei der RDE zwischen 200 und 4000 U/min liegen, wird der Rotationsbeschichter mit einem handelsüblichen VWR® Rührwerk VOS14 betrieben, welches Drehzahlen zwischen 85 und 2000 U/min erreicht. Höhere Drehzahlen als 130 U/min werden jedoch nicht verwendet, da die entstehenden Verwirbelungen für ein starkes, unerwünschtes Spritzen des Elektrolyten sorgen. Der skizzierte Aufbau des Rotationsbeschichters ist in [Abbildung 8.2](#) zu sehen.

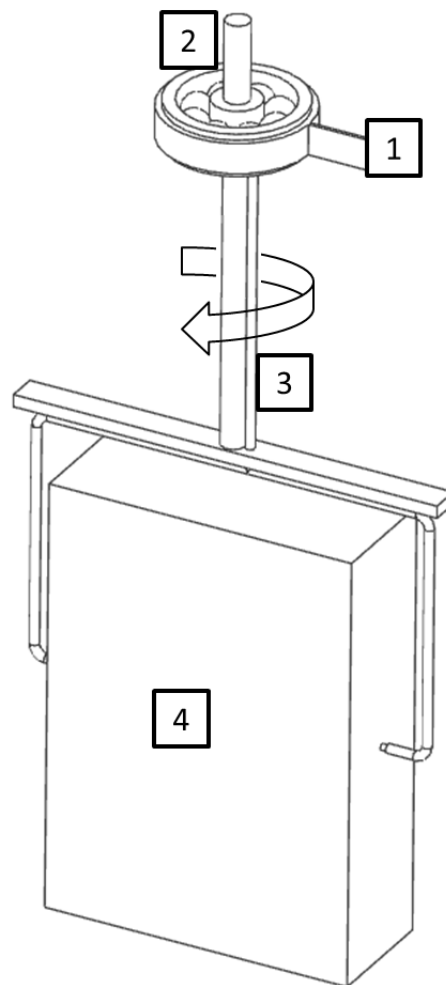


Abbildung 8.2: Skizze des Rotationsbeschichters: 1: Elektrodenkontaktierung; 2: Kugellager; 3: Kabelkontaktierung zur Elektrodenhalterung; 4: Elektrode

8.2 Positionierung und Rotationsachse

Der fertige Laboraufbau ist modular gestaltet, um etwaige Schwachstellen schnell ausbessern zu können. Deshalb ist die Elektrodenhalterung abtrennbar und das Kugellager mit der Elektrodenkontaktierung per Steck- bzw. Klemmverbindung montiert.

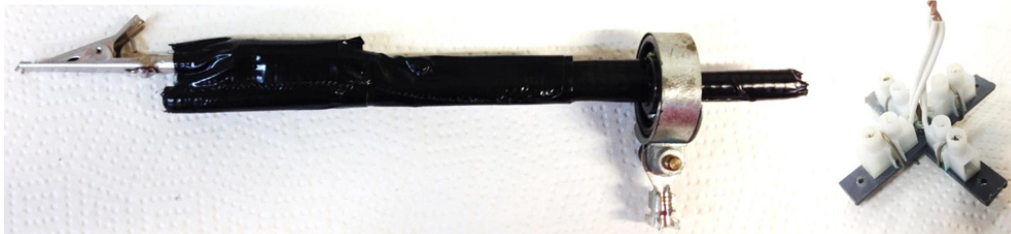


Abbildung 8.3: Laboraufbau des Rotationsbeschichters: Elektrodenhalterung (r.) und Achse, sowie Kugellager (l.)

Über die Elektrodenhalterung lässt sich der Schaum über bis zu vier Stellen elektrisch kontaktieren, wobei die Kontaktierung über Einstecken eines Drahtes in die einzelnen Poren erreicht wird. Die Kroko-Klemme verbindet Halterung und Kugellager über ein Kupferkabel. Das Kabel ist am inneren Ring des Kugellagers geklemmt und der Strom wird über die einzelnen zuvor entfetteten Kugeln zur Kontaktierung und geleitet und so mit dem Galvano- bzw. Potentiostaten verbunden. Das Entfernen des Schmierfetts im Kugellager ermöglicht zwar die elektrische Leitfähigkeit, begünstigt allerdings die Korrosion, erhöht die Reibung und verringert somit die Lebensdauer. Aufgrund der verwendeten Drehzahlen und der zu erwartenden Laufleistung ist der erhöhte Verschleiß jedoch vernachlässigbar.

8.2 Positionierung und Rotationsachse

Um die besten Parameter dieser Beschichtungsmethode zu finden, werden die Position der Rotationsachse relativ zur Probe, die Anzahl und Position der Anoden, sowie die Drehzahl variiert. Grundsätzlich gibt es bei der Positionierung der Rotationsachse zwei Möglichkeiten: zentrisch oder konzentrisch. Bei der zentrischen Rotation gibt es bei der Anodenpositionierung die Möglichkeit entweder eine einzelne Anode (a) (welche die gleiche Breite und Höhe der Probe von 50*70 mm² besitzt) oder ein Array von Anoden (b) zu platzieren. Bei der konzentrischen Variante ist es zusätzlich noch möglich im Zentrum des Drehpunkts eine Anode (d) zu platzieren (vgl. Abb. 8.4).

Abgeschieden wird in einem 1,5 L Becherglas mit dem bekannten Nickelsulfamat-Elektrolyten bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm². Bei der Durchführung der einzelnen Varianten zeigte sich bei c), d) und e) ein starker Wildwuchs, also vermehrtes Schichtwachstum an den Ecken. Dies lässt sich durch die relativ zur Probe statische Position der Anoden erklären. Bei der Version mit Anodenarray und Zentrumsanode

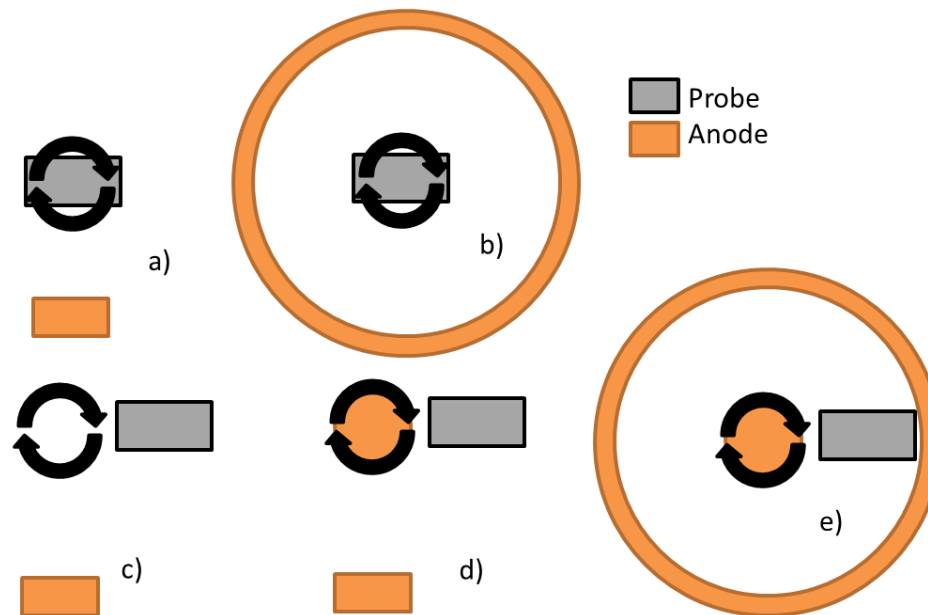


Abbildung 8.4: Mögliche Varianten der Rotationsbeschichtung: a) Zentrisch, eine Anode; b) Zentrisch, Anodenarray; c) Konzentrisch, eine Anode; d) Konzentrisch, Zentrums- und Randanode; e) Konzentrisch, Zentrumsanode und Anodenarray

war dieser Effekt am stärksten und bei der Variante mit einer Anode am schwächsten. Variante b) zeigte auch relativ starken Wildwuchs, welcher ausgeprägter war als bei Variante c). Der Aufbau nach a) überzeugte durch eine nahezu homogene Schichtverteilung und mit bloßem Auge kaum wahrnehmbaren Wildwuchs. Erklären lässt sich dieser Effekt mit der starken Konvektion durch die poröse Elektrode, aber vor allem durch den Aufbau des elektrischen Feldes innerhalb des Elektrolyten und den dadurch beschleunigten Ionen in Richtung Kathode. Das elektrische Feld baut sich zwar fast mit der Lichtgeschwindigkeit c (gehemmt durch Elektrolyt) auf, jedoch ist die Ionengeschwindigkeit v_i deutlich geringer, so dass ein Ion zu einer Kathodenkante hin bewegt wird, diese aber zum Zeitpunkt des Eintreffens nicht mehr erreichbar ist und das Ion sich somit an einer anderen Stelle der Kathode reduziert. Dieser Effekt wird durch die starken Turbulenzen innerhalb des Elektrolyten weiter begünstigt. Abbildung 8.5 zeigt eine beschichtete Ni/PU-Schaumprobe mit kaum sichtbarem Wildwuchs an den Kanten.



Abbildung 8.5: Deutlich reduzierter Wildwuchs durch Rotationsbeschichtung.

8.3 Drehzahlabhängigkeit

Als nächstes gilt es den Einfluss der Drehzahl auf die Schichthomogenität zu bestimmen. Hierzu werden jeweils eine PU-Schaumprobe mit den Abmessungen $50 \times 70 \times 20 \text{ mm}^3$ über zwei gegenüberliegende Seiten (vgl. Abb. 8.2) kontaktiert und einmal bei 85 U/min und einmal bei 130 U/min beschichtet bis eine errechnete Schichtdicke von $120 \mu\text{m}$ abgeschieden wurde. Danach wird die Probe entlang der Seitenhalbierenden mit der Diamantsäge geschnitten, die Schichtdicke an zehn Punkten unter dem Mikroskop vermessen (vgl. Abb. 8.6) und in Tabelle 8.1 eingetragen.

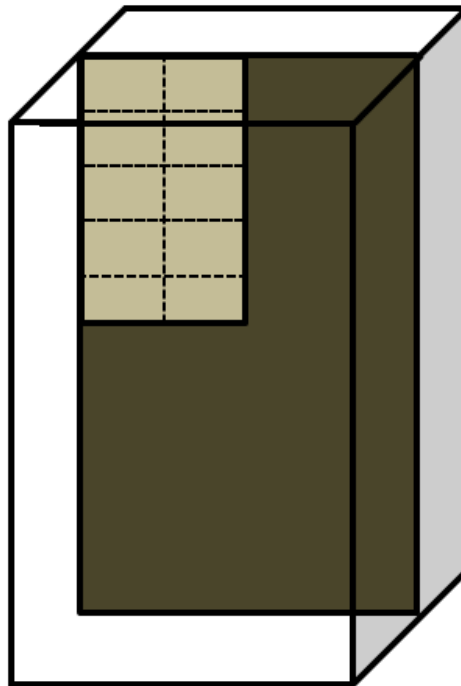


Abbildung 8.6: Messpunkte für die Schichtdickenverteilung an einer Schaumprobe.

Tabelle 8.1: Vergleich der Schichtdickenverteilung bei 85 und 130 U/min.

85 U/min	[mm]	130 U/min	[mm]
0.139	0.138	0.142	0.127
0.136	0.095	0.138	0.096
0.135	0.088	0.138	0.085
0.127	0.086	0.133	0.085
0.125	0.083	0.120	0.080

Der erste Eindruck bezüglich des verminderten Wildwuchses lässt sich anhand der gemessenen Werte bestätigen. Erstaunlich ist, dass dieser Effekt bei 130 U/min weniger ausgeprägt ist als bei 85 U/min. Zieht man einen direkten Vergleich mit den Proben aus der Upscaling-Anlage, zeigt sich eine deutlich verbesserte Homogenität der abgeschiedenen Nickelschicht.

8.4 Fazit

Der Aufbau des Rotationsbeschichters ist im Vergleich zum Durchflussreaktor oder Upscaling-Anlage sehr einfach und benötigt weniger Konstruktionsarbeit und ist zugleich deutlich kompakter. Zudem ist keine Hochleistungspumpe oder ähnliches Zubehör notwendig. Lediglich die kontinuierliche Filterung durch eine Filterkerze und eine Schlauchpumpe ist notwendig. Für eine ausreichende Konvektion sorgt der Beschichter selbst und zum Halten der 40 °C ist eine herkömmliche Heizplatte mit Temperaturfühler ausreichend. Auch die Menge des benötigten Elektrolyt beträgt ein Viertel der Menge beim Durchflussreaktor. Sollte die Linearbewegung auf ein ähnliches Probenformat des Rotationsbeschichters reduziert werden ist auch hier deutlich mehr Elektrolyt von Nöten, da ein Becherglas für den Verfahrensweg nicht ausreichen wird.

Die erzielten Beschichtungen sind in ihrer Schichthomogenität denen beider vorheriger Verfahren überlegen. Der Wildwuchs der sonst durch Abschirmungen und Blenden gehemmt werden muss, ist bei der Rotation nahezu eliminiert. Ein Upscaling auf das Plattenformat von $240 \times 240 \times 20 \text{ mm}^3$ ist jedoch nicht so einfach umsetzbar. Da mit steigender Probengröße auch der Abstand zur Anode steigen muss, ist zu erwarten, dass sich die Schichthomogenität wieder verschlechtert und unter Umständen sogar unter den Werten der Upscaling-Anlage liegt.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Rotationsbeschichtung wie sie in diesem Kapitel vorgestellt wurde, als aktuell beste Beschichtungsvariante angesehen werden kann, wenn es um die Elektrodeposition auf kleinen porösen Proben geht.

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Die Festigkeit eines Materials ist neben der Kristallstruktur (Kristallitgröße und Gitter) und der wirkenden Bindungskräfte auch abhängig von den Gitterfehlern und Verzerrungen. So erreichen Stähle mit dispergierten Fremdatomen höhere Festigkeiten, als reine Stähle, die nur aus Eisen und Kohlenstoff bestehen. Legierungen aus zwei oder mehr Elementen können die Eigenschaften eines reinen Materials grundlegend verändern. In diesem letzten Kapitel wird die Entwicklung von Nickellegierungen mit Kobalt oder Mangan als Legierungspartner beschrieben, die Abscheidung auf C-PU-Schäumen und deren mechanischer Charakterisierung durch quasistatische Druckversuche.

9.1 Stoffliche Maßnahmen zur Legierungsabscheidung

Die verschiedenen Modelle zur Legierungsbildung wurden bereits in Kapitel 2 erläutert. Die stofflichen Veränderungen des Elektrolyts und die daraus resultierenden Ergebnisse werden im folgenden erklärt. Die grundsätzliche Zusammensetzung des Elektrolyten soll bewahrt bleiben, da dieser bereits etabliert ist und optimale Ergebnisse bei der Nickelabscheidung liefert. Dies führt dazu, dass die stofflichen Maßnahmen auf das Hinzufügen von Metallsalzen beschränkt wird und deren Einfluss auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht untersucht wird. Für die Einbindung von Kobalt in die Nickelschicht steht Kobaltchlorid der Firma Arcos Organics® und für Mangan Manganchlorid von Alfa Aesar® zur Verfügung. Möglich wären aber auch andere Salze wie Kobaltsulfamat gewesen [53].

Für die Abscheidung einer NiCo-Legierung wurde der bereits beschriebene Nickelsulfamat-Elektrolyt verwendet, wobei die Konzentration auf 80 g/L gesenkt wurde. Abgeschieden wurde auf C-PU-Schäume mit den Abmessungen von $20 \times 30 \times 20 \text{ mm}^3$. Für jede Abscheidung wurde Elektrolyt aus einem angesetzten Gebinde entnommen und die entsprechende Menge Kobaltchlorid und im Anschluss das Netzmittel beigemischt. Die Abscheidungen liefen unter Standardbedingungen der Nickelabscheidung (1,5 mA/cm², pH 4), doppelter Stromstärke und einem Zyklus mit einem pH von 2,5 ab. Die daraus resultierenden Graphen sind in Abbildung 9.1 zu sehen.

Wie man erkennen kann, steigt der Kobaltgehalt in der Abscheidung mit steigendem Gehalt im Elektrolyten. Auffällig ist, dass prozentual mehr Kobalt abgeschieden wird, als im Elektrolyten vorhanden ist. Dies spricht für einen anomalen Charakter der Kobaltabscheidung [54–56]. Zusätzlich führt das zu der Schlussfolgerung, dass die elektrochemische Legierungsbildung zu einer erhöhten Reaktionsrate von Kobalt und einer verringerten Abscheiderate von Nickel führt [57–59]. Qiao et al. haben das

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

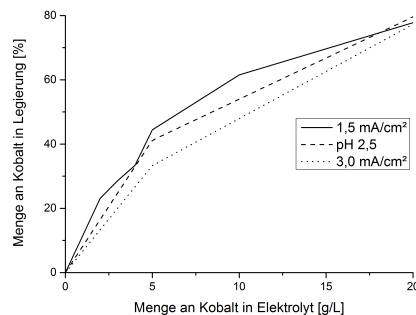


Abbildung 9.1: Abhängigkeit der Kobaltmenge von Elektrolytzusammensetzung, pH-Wert und Stromdichte.

Verhalten von NiCo-Legierungen in einem Chlorid-Sulfat-Bad untersucht und festgestellt, dass die Diffusionsschicht an der Kathode mit Anwesenheit von bevorzugt abgeschiedenen Co^{2+} -Ionen kleiner wird. Außerdem verringert sich die Diffusionsschicht mit steigendem Kobaltgehalt im Elektrolyten weiter und erhöht damit die Menge des abgeschiedenen Kobalts [60]. Das anomale Verhalten bleibt bei erhöhter Stromdichte bzw. niedrigerem pH weiterhin bestehen, jedoch mit Abweichungen um bis zu 20 % nach unten. Die Abscheidung von Kobalt wird hier also gehemmt, bzw. die von Nickel verstärkt.

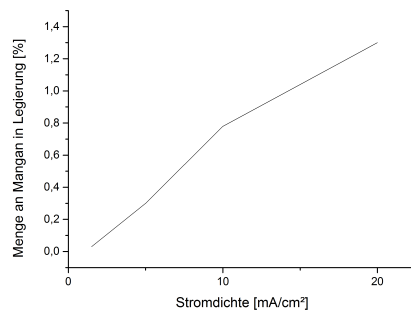


Abbildung 9.2: Abhängigkeit der Manganmenge von der Stromdichte.

Mangan verhält sich gänzlich anders in seinem Abscheidungsverhalten. Im Gegensatz zur Legierungsbildung mit Kobalt ist die schwache Legierungsbildung mit Mangan nicht nur durch den Stofftransport kontrolliert [61][62]. Die Menge des abgeschiedenen Mangans innerhalb des Nickels ist völlig unabhängig von der Konzentration im Elektrolyten. Talin et al. (2006) stellten ein ähnliches Verhalten fest und konnten in ihren Versuchen maximale Mangangehalte in der NiMn-Legierung von

lediglich 0,43 % erreichen bei einer Stromdichte von 3 mA/cm² [63]. Die Stromdichte darf aufgrund der daraus resultierenden Vergrößerung der Kristallite und der Vergrößerung der inneren Spannungen nicht willkürlich erhöht werden, auch wenn sich damit der Anteil des Mangans innerhalb der Legierung erhöht. Auffällig ist zudem die Empfindlichkeit des Mangans gegenüber organischen Verunreinigungen im Bad, die sich bei der Codeposition von Kobalt kaum bemerkbar machen. Die Abscheidung von organischen Verunreinigungen überlagert sich mit der Deposition von Mangan, womit sich dementsprechend die Konzentration von Mangan mit steigender Menge von organischen Verunreinigungen reduziert [6]. Die geringen Mengen, welche sich nach der Messreihe aus Abbildung 9.2 ergeben, sollten sich jedoch bereits in den mechanischen Eigenschaften bemerkbar machen.

9.2 Kristallographie

Um das vorhandene Kristallgitter bzw. die einzelnen Phasen der Legierungen zu erkennen, wurden Kupferplatten mit NiCo bzw. MnNi-Legierungen beschichtet. Die Zielschichtdicke waren 100 µm. Diese Proben wurden mittels XRD untersucht. Aufgrund der geringen abgeschiedenen Mengen an Mangan, konnten keine aussagekräftigen Messungen durchgeführt werden. Das fcc-Gitter des Nickels sollte jedoch nicht weiter durch den Einbau von Manganatomen gestört werden.

Betrachtet man in Abbildung 9.3 die einzelnen XRD-Spektren der unterschiedlichen Kobaltkonzentrationen, stellt man fest, dass die Stärke der Peaks mit steigendem Kobalt wechselt von (200) bei reinem Nickel zu (111) bei 31 % Kobalt. Dies deutet einen Wechsel zwischen den dominierenden Gitterorientierungen an. Wang et al. (2005) untersuchten dieses Verhalten genauer und stellten fest, dass dieser Effekt bei steigender Konzentration verstärkt wird, bis schließlich ein Wechsel vom fcc-Gitter des Nickels zum hcp-Gitter des Kobalts stattfindet [56][5]. Die Ermittlung der mittleren Korngröße aus der Peakbreite sowie Höhe über die Scherrer-Gleichung ergibt für alle Proben einen Wert zwischen 28 und 31 nm.

Die Probe eines NiCo/C-PU-Schaums wurde zusätzlich noch mit der EBSD-Analyse untersucht. Um ein aussagekräftiges Bild zu erzeugen muss die untersuchte Fläche absolut glatt sein, also im Vorfeld poliert werden. Dies wurde erreicht indem die Probe zuerst mit Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung 120 und danach mit einer 4000er Körnung geschliffen wurde. Mit einer Poliermaschine Pedemin DAP-2 und Struers AP-Paste SQ (1 µm) wurde für 10 Minuten vorpoliert. Der finale Polierschritt erfolgte mit Buehler Micropolish mit einer Korngröße von 0,3 µm für 15 Minuten. Zum Entfernen von Schleifresten erfolgte zum Schluss eine 5-minütige Reinigung im Ultraschallbad.

Abbildung 9.4 zeigt das entstandene Bild aus der EBSD-Analyse der NiCo/C-PU-Probe.

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

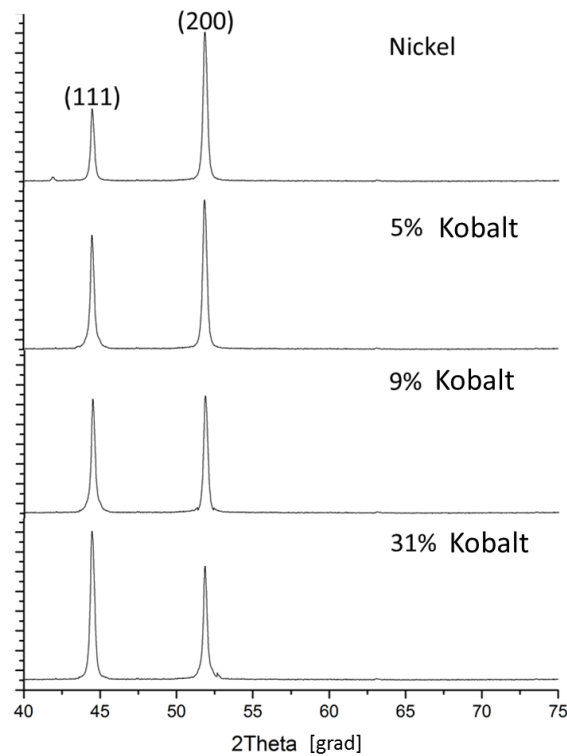


Abbildung 9.3: XRD-Spektrum von Nickel und Ni-Co-Legierungen.

Zu erkennen sind, begrenzt durch die Auflösung des Scans, Korngrößen zwischen 30 und 300 nm. Es ist wichtig zu wissen, dass dies nur ein Bruchteil des kompletten Korngrößenspektrums ist. Das Bild zeigt lediglich $4\text{ }\mu\text{m}^2$ und die aufgetragene Schichtdicke der Probe beträgt ca. $100\text{ }\mu\text{m}$. Aus anderen Arbeiten ist bekannt, dass sich Orientierung und Korngröße im Laufe der Abscheidung verändern, also mit zunehmendem Abstand der abgeschiedenen Nickelionen zum Templat. Dennoch zeigt auch dieser kleine Ausschnitt, dass wir es hier mit einer nanokristallinen NiCo-Schicht zu tun haben.

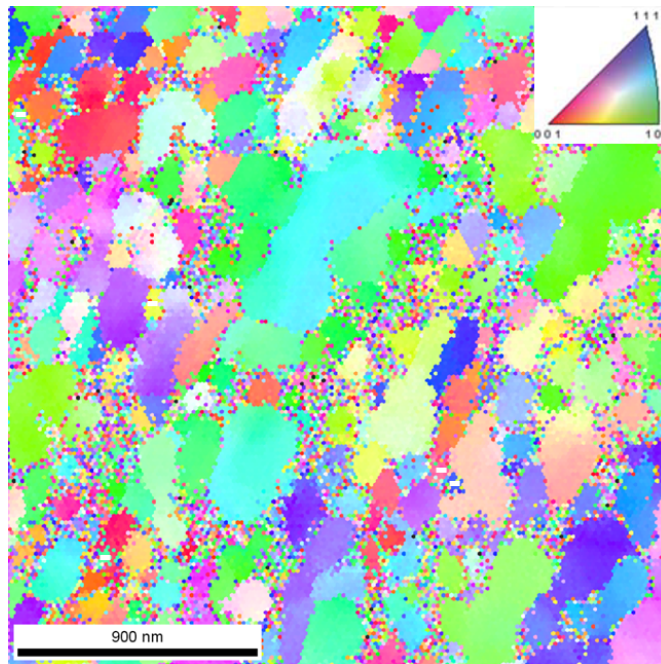


Abbildung 9.4: EBSD-Bild einer NiCo/C-PU-Probe.

Ein direkter Vergleich von reinem Nickel mit NiCo-Legierungen (11,5 % und 43 % Cobalt), welche auf C-PU-Schaum abgeschieden wurden, zeigt die Veränderung der Kristallinität. Um sicher zu gehen, dass bei allen drei Proben ein vergleichbarer Bereich mit dem REM erfasst wird, wurden die Proben exakt gleich prepariert. Die elektrochemisch abgeschiedene Metallschicht wurde bis auf wenige μm herunterpoliert, bis an den Rändern das schwarze Polyurethan durchschimmerte. In [Abbildung 9.5](#) ist eindeutig die Veränderung der Kristallitgröße erkennbar. Reines Nickel zeigt Kristallitgrößen von 151 bis 84 nm, bei 11,5 % Co sind es 132 bis 60 nm und bei 43 % Co reduziert sich die Korngröße sogar auf 79 bis 38 nm. Dieser Effekt spiegelt sich später auch in den mechanischen Eigenschaften der NiCo-Proben wider und folgt somit dem Hall-Petch-Effekt.

9.3 Mechanische Eigenschaften von NiCo-Legierungen

Das elektrochemische Einbringen von Legierungsatomen kann zu inneren Spannungen in der abgeschiedenen Schicht führen. Um diese Spannungen näherungsweise zu bestimmen, wurde die sogenannten Biegestreifenmethode angewendet.

Der sogenannte Deposit Stress Analyser von Specialtytest[®] verwendet einen zweischenkelligen Kupferstreifen, wobei jeweils nur eine Seite leitfähig und die andere isoliert ist. Dieser Streifen wird mittig zu zwei Anoden platziert und in ein Elektrolytbad

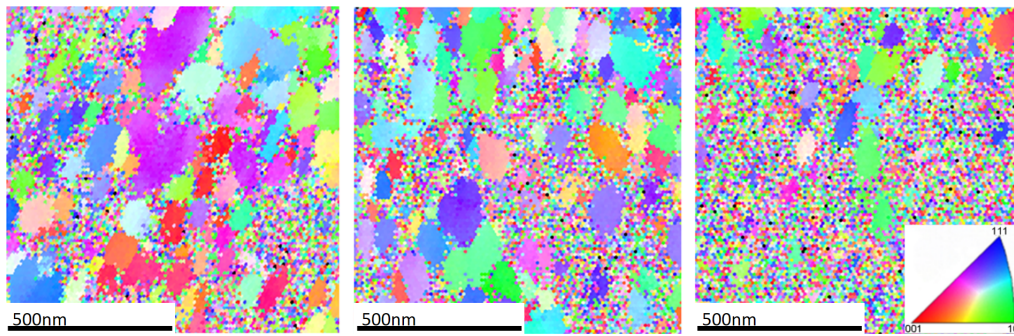


Abbildung 9.5: Kristallorientierung und Kristallitgröße von Ni/C-PU-Proben (I.) und NiCo/C-PU-Proben (11,5 % (m.) und 43 %), bestimmt durch EBSD.

getaucht. Die Abstände der Kupferstreifen zu den Anoden beträgt jeweils 60 mm. Zur Ermittlung der Spannungen wurden Legierungen und reine Nickelschichten mit einer Dicke von je 10 μm abgeschieden. Sollte die erzeugte Schicht Druckspannungen aufweisen, biegen sich die Streifen von den Anoden weg. Bei Zugspannungen biegen sie sich zu den Anoden hin. Über die bekannte Geometrie der Streifen, die abgeschiedene Schichtdicke und über die vom Hersteller angegebene Formel lässt sich nach Einspannen und ablesen der Skala im Deposit Stress Analyzer die Spannung näherungsweise bestimmen. Für Nickel, NiCo- und NiMn-Legierungen wurden folgende Spannungen gemessen:

Tabelle 9.1: Vergleich der inneren Spannungen der abgeschiedenen Legierungen.

Probe	Ni	Co1	Co2	Co3	Co4	Mn1	Mn2
Co bzw. Mn-Gehalt [%]	0	33,7	32,9	76,2	76,8	0,13	0,25
Stromdichte [mA/cm^2]	1,5	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0
Spannung [N/mm^2]	–	–	-14,1	–	-21,2	–	-24,6

Der in dieser Arbeit verwendete Basiselektrolyt aus Nickelsulfamat, Nickelchlorid und Borsäure ist daraufhin optimiert, möglichst spannungsfreie Schichten zu erzeugen. Dies spiegelt sich auch in der Tabelle 9.1 wider. Nickel, NiCo und auch NiMn zeigen bei einer Stromdichte von 1,5 mA/cm^2 keine messbaren inneren Spannungen, während eine Erhöhung der Stromdichte bei allen getesteten Legierungen Zugspannungen erzeugt. Diese ermittelten Werte bestätigen die Tauglichkeit für vielversprechende mechanische Belastungstests.

9.3.1 Einachsige quasistatische Druckversuche

Um die mechanischen Eigenschaften der Legierungen auf C-PU-Schäumen zu charakterisieren, wurden Proben der Größe $70 \times 50 \times 20 \text{ mm}^3$ mit 20 ppi und einer Schicht-

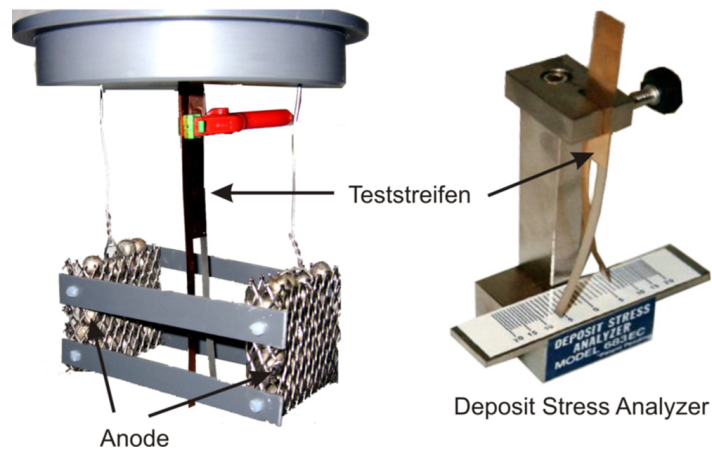


Abbildung 9.6: Biegestreifenmethode zur Bestimmung innerer Spannungen bei elektrochemisch abgeschiedenen Schichten [3].

dicke von 100 μm im Rotationsbeschichter erzeugt. Im Anschluss wurden diese mittels Wasserstrahlschneiden in sechs Einzelproben je $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ unterteilt. Die Probengröße ist entscheidend für eine aussagekräftige Bewertung der mechanischen Eigenschaften. Für 10 ppi-Schäume wird eine Grundfläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$, für 20 ppi $20 \times 20 \text{ mm}^2$ und für 30 ppi $15 \times 15 \text{ mm}^2$ empfohlen. Dies ist mit dem sogenannten Randeffekt zu erklären. Die Stege am Rand einer Schaumprobe tragen nicht zur Steifigkeit bei, da sie frei in der Luft stehen und nur einen Kontaktpunkt zum Schaum aufweisen. Somit schwächen die Ränder des Schaums die mechanischen Eigenschaften der Probe. Dieser Randeffekt lässt sich durch ausreichend große Proben verringern. Die Faustformel hierfür ist, dass bei einem Verhältnis von Probengröße zur Porengröße größer als sieben die Randeffekte vernachlässigt werden können [64][3]. Jeweils 3 Einzelproben wurden mit einem quasistatischen Druckversuch charakterisiert. Aus diesem Versuch lässt sich das elastisch-plastische Materialverhalten der Proben bestimmen, das E-Modul, sowie die absorbierte Energie errechnen. Verwendet wurde ein Eigenbau des Lehrstuhls der Technischen Mechanik an der Universität des Saarlandes.

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

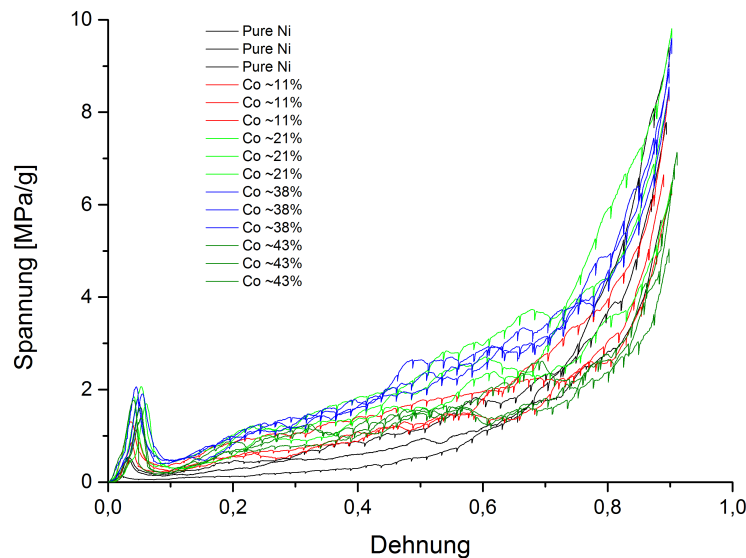


Abbildung 9.7: Gewichtsnormiertes Spannungs-Dehnungsdiagramm mit Nickel und NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

In [Abbildung 9.7](#) sieht man die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der NiCo-Legierungen im direkten Vergleich zu reinem Nickel. Um die Graphen besser vergleichen zu können, wurde auf das Gewicht normiert. Der erste Punkt, der auffällig ist, ist die Plateauspannung der Proben. Diese verläuft nicht horizontal, sondern steigt stetig an. Die Ursache liegt in der Schichtdickenverteilung innerhalb der Einzelproben. Aufgrund der Charakteristik der Elektrodposition auf C-PU-Schäumen und anderen porösen Elektroden ist die Schichtdicke im Zentrum immer geringer als in den äußeren Bereichen. Dieser Gradient erzeugt die geneigte Plateauspannung. Wie in [Abbildung 9.8](#) zu erkennen ist, bricht die Porenlage im Zentrum als erstes, da diese die dünnste Metallschicht aufweist. Mit weiterer Kompression kollabieren auch die anderen Lagen vom Zentrum nach außen hin. Da somit immer dicker beschichtete Poren komprimiert werden müssen, steigt die benötigte Kraft kontinuierlich an.

9.3 Mechanische Eigenschaften von NiCo-Legierungen

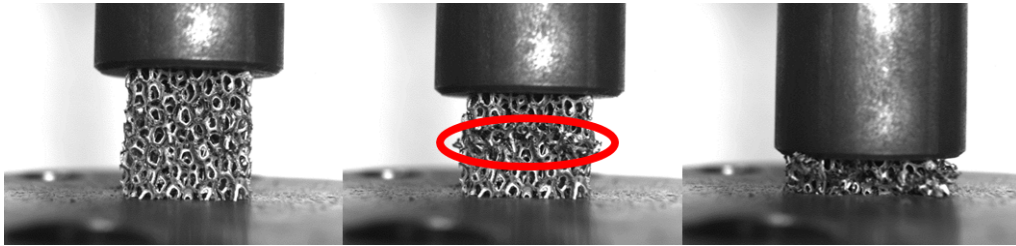


Abbildung 9.8: Durchführung des statischen Druckversuchs.

Durch einen linearen Fit im elastischen Bereich lässt sich das E-Modul der einzelnen Proben bestimmen. In [Abbildung 9.9](#) lässt sich ein eindeutiger Trend erkennen. Die Steifigkeit steigt mit der Menge des eingebauten Kobalts bis zu einem Wert von ca. 38 % und findet dort sein Maximum. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen von Brooks et al. Die Ursache hierfür liegt in der Reduzierung der Korngröße mit zunehmendem Kobaltanteil und der damit erhöhten Steifigkeit durch den Hall-Petch-Effekt [\[65\]](#).

$$H = H_0 + kd^{-0,5} \quad (9.1)$$

wobei H_0 die Standardhärte des Materials, k eine Konstante und d den Durchmesser der Körner darstellt.

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

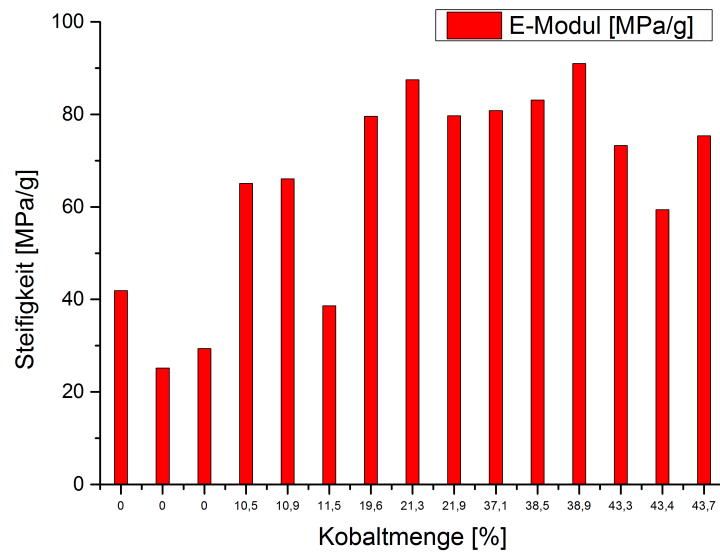


Abbildung 9.9: Abhängigkeit des E-Moduls von Kobaltanteil in NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

Die Belastbarkeit des Materials, also der Punkt an dem die erste Pore kollabiert, korreliert direkt mit der Steifigkeit des Materials. [Abbildung 9.10](#) zeigt den selben Trend, wie er bereits beim E-Modul zu erkennen ist.

9.3 Mechanische Eigenschaften von NiCo-Legierungen

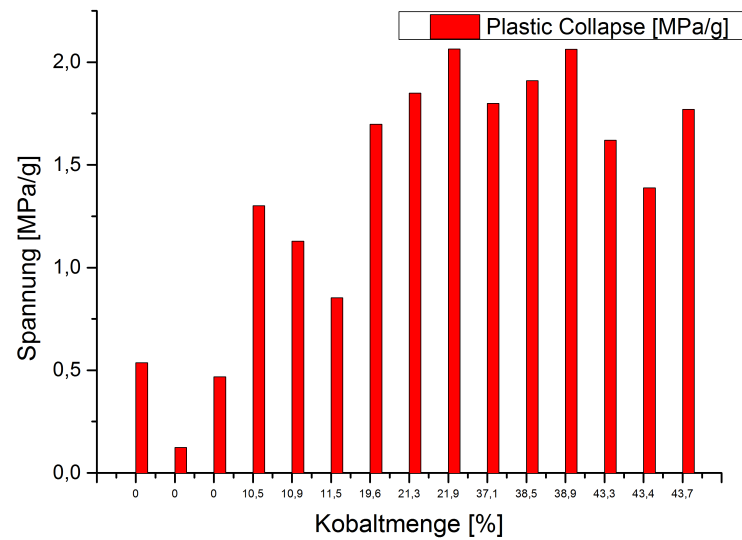


Abbildung 9.10: Abhängigkeit des Plastic Collapse von Kobaltanteil in NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

Die absorbierte Energie bis zu einer Stauchung der Probe von 80 % ist in [Abbildung 9.11](#) zu sehen.

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

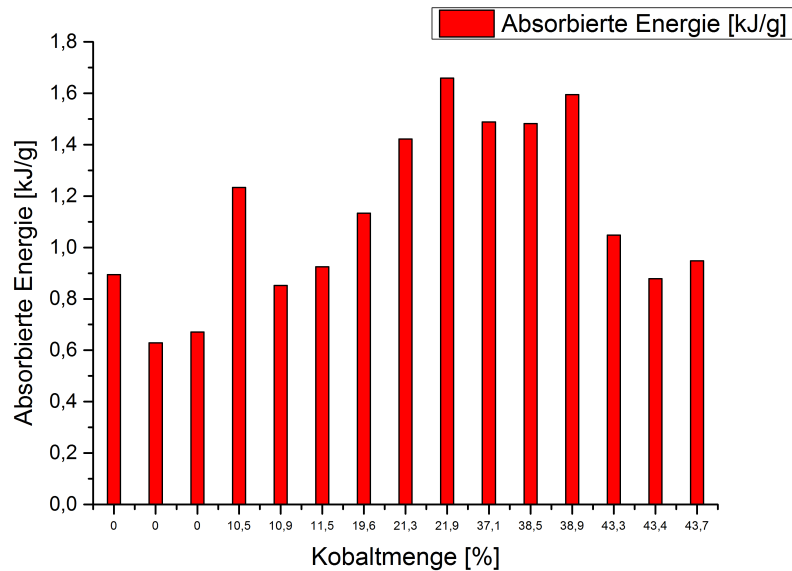


Abbildung 9.11: Abhängigkeit des absorbierten Energie von Kobaltanteil in NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

Zur Charakterisierung von NiMn-Legierungen wurden zwei Abscheidungen durchgeführt. Einmal mit regulärer Stromdichte von $1,5 \text{ mA/cm}^2$ und doppelter Stromdichte, also 3 mA/cm^2 . Dies führt zu Mangangehalten von 0,02 bzw. 0,2 %. Diese wurden mit den selben Parametern im statischen Druckversuch gestaucht. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt die aufgenommenen Messkurven mit Nickel als Referenz.

9.3 Mechanische Eigenschaften von NiCo-Legierungen

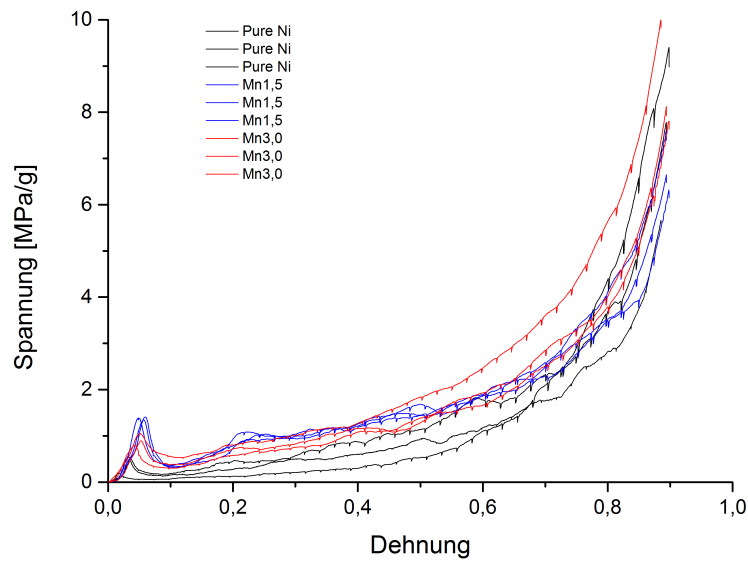


Abbildung 9.12: Gewichtsnormiertes Spannungs-Dehnungsdiagramm mit Nickel und NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

Bei der Durchführung der Versuche ist bereits aufgefallen, dass die gedrückten Proben weniger spröde sind als die mit Nickel bzw. NiCo beschichteten. Der Probestisch war nach dem Versuch frei von metallischen Splittern oder ähnlichen Rückständen, während bei den vorangegangenen Versuchen stets geringe Mengen von Metallresten zu finden waren.

9 Legierungsbildung und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

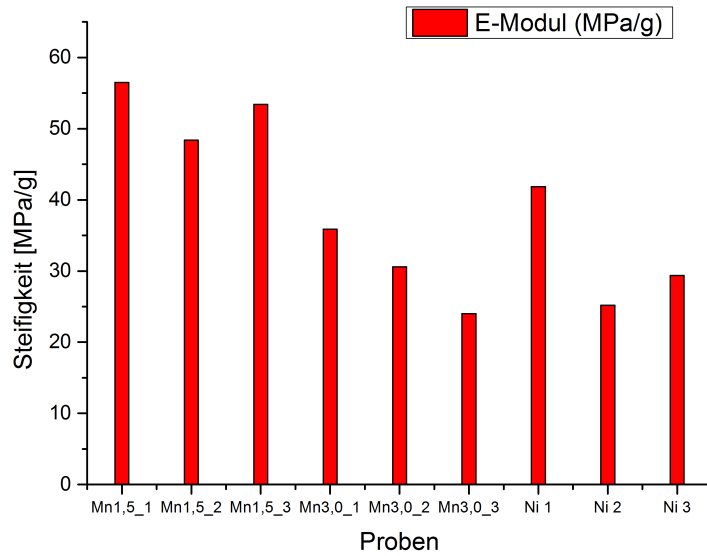


Abbildung 9.13: Abhängigkeit des E-Moduls von Mangananteil in NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

Der E-Modul der Mn-Legierungen liegt im direkten Vergleich mit Nickel um den Faktor 2 höher, wobei hier die Proben mit der geringeren Manganmenge, also bei einer Stromdichte von $1,5 \text{ mA/cm}^2$ abgeschieden, deutlich besser abschneiden, als die zweite Probengruppe. Diese unterscheidet sich nicht von reinem Nickel.

9.3 Mechanische Eigenschaften von NiCo-Legierungen

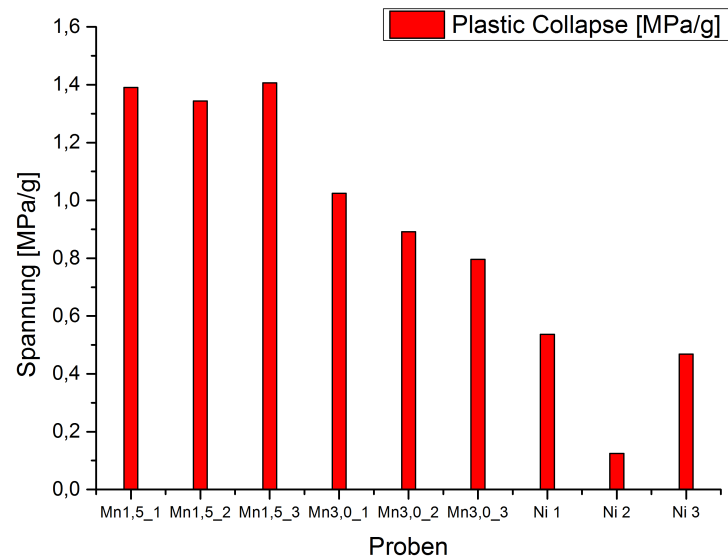


Abbildung 9.14: Abhängigkeit des Plastic Collapse von Mangananteil in NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

Der Plastic Collapse Stress in Abbildung 9.14 zeigt wiederum bei beiden NiMn-Varianten deutliche Verbesserungen zur Referenz, wobei auch hier Mn1,5 das Maximum stellt. Mit einem starken Ausreißer zeigt bei der absorbierten Energie in Abbildung 9.15 eine Mn3,0 Probe das Maximum. Ansonsten gehen die Tendenzen wieder in Richtung Mn1,5 mit ca. 40 % höheren Werten als bei Nickel.

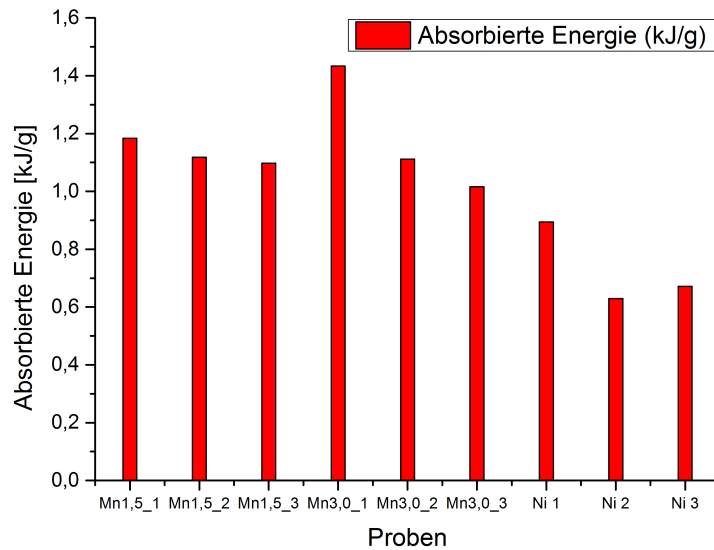


Abbildung 9.15: Abhängigkeit des absorbierten Energie von Mangananteil in NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.

9.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung von NiCo- und NiMn-Legierungen beschrieben. Während sich Kobalt in seinem Abscheideverhalten als anomal erweist und sich auch durch organische Verunreinigungen im Elektrolyten keine merkliche Änderung in der Menge des Kobalts zeigt, und auch eine veränderte Stromdichte bzw. pH-Wert die Anomalie nicht verändern, reagiert Mangan sehr empfindlich. Kleinste Verunreinigungen organischer Art stören die Codeposition des Mangans. Hinzu kommt die Unabhängigkeit des Mn-Anteils in der Legierung von der Konzentration im Elektrolyten. Der einzige Parameter, der die Menge des abgeschiedenen Mangans beeinflusst, ist die wirkende Stromdichte während der Abscheidung; hierbei haben Lu et al. auch gezeigt, dass eine gepulste Abscheidung auch noch geringfügig höhere Mangangehalte erzielen kann [62].

Die spannungsarme Deposition von Nickelschichten wurde in früheren Arbeiten durch einen Nickelsulfamat-Elektrolyten erreicht, welcher als Basis für die NiCo bzw. NiMn-Schichten bei einer relativ niedrigen Stromdichte von $1,5 \text{ mA/cm}^2$ auch hier nahezu spannungsfreie Abscheidungen ermöglicht. Die mit dem Rotationsbeschichter erzeugten Hybridschaum-Proben zeigten im direkten Vergleich zur Nickelreferenz beeindruckende Werte bei den einachsigen Druckversuchen. Kobalt zeigte bei Legierungsanteilen um die 37 % in den getesteten Bereichen Steifigkeit, PCS und absor-

bierte Energie mindestens die zweifachen Werte. Auch NiMn erreichte bei den Auswertungen im Schnitt mindestens 10–20 % höhere Werte als die Referenz. Zusätzlich erhöht Mangan offensichtlich die Duktilität der abgeschiedenen Nickelschicht. Im direkten Vergleich mit Ni/Al-Hybridschäumen stehen reine Ni/PU- bzw. NiCo/PU- und NiMn/PU-Schäume schlechter dar. Die Festigkeit liegt bei gleicher Schichtdicke stets unter Aluminium, was an zwei Faktoren liegt. Zum einen ist der E-Modul von Aluminium höher und unterstützt somit die Nickelschicht besser, als es Polyurethan tut. Der zweite Grund liegt in der Oberfläche des Aluminium [3]. Wie man bereits in Abbildung 2.2 gesehen hat, besitzt Aluminium eine raue Oberfläche, in der sich die aufgewachsene Nickelschicht verzahnt. Dies führt dazu, dass sich beide Materialien bei einer Scherung gegeneinander abstützen und so die Festigkeit nochmal erhöht wird. Polyurethan dagegen ist relativ glatt und weder Kohlenstoff noch elektrochemisch abgeschiedene Metalle erzielen hier eine gute Haftung. Diese Schwäche des Polyurethan-Hybridschaums lässt sich jedoch einfach mit einer erhöhten Nickel- bzw. Nickellegierungs-Schicht kompensieren.

10 Zusammenfassung & Diskussion

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Hybridschäumen. Da bisherige Arbeiten sich meist mit Aluminiumschäumen und den darauf abgeschiedenen Metallschichten beschäftigten, existierten nicht viele Quellen zu Alternativen. In dieser Arbeit war es möglich, einen Aluminiumsubstituenten als Schaumtemplat zu finden. Polyurethanschäume sind in ihrer Struktur identisch mit Al-Schäumen, allerdings bedeutend preiswerter. Die elektrische Leitfähigkeit, die zur Elektrodeposition von Metallen allerdings notwendig ist, fehlt jedoch. Es wurde ein Ansatz zur Vorbeschichtung mit Kupferpartikeln durch eine Kupfersuspension getestet, welcher jedoch aufgrund unzureichender Leitfähigkeit im Kern der Proben verworfen werden musste. Kohlenstoffbeschichtete PU-Schäume, welche industriell auf Anfrage verfügbar sind, besitzen zwar nicht die hohe Leitfähigkeit wie Aluminium oder Kupfer, sind bei entsprechender Anpassung der Kontaktierung allerdings ebenso gut elektrochemisch beschichtbar.

Um große Schaumplatten beschichten zu können, wurde eine Upscaling-Anlage konstruiert und aufgebaut. Diese orientiert sich an industriellen Galvanikzellen, indem die Probe in einer Linearbewegung durch den Elektrolyten bewegt wird. Diese Anlage ließ sich teilweise automatisieren, so dass während des Betriebs nur noch der pH-Wert nachjustiert werden musste. Durch die doppelte Führung der Probenhalter auf einem Schienensystem und einem robusten Aufbau kam es zu keinerlei Ausfällen während der letzten 2 Jahre. Zudem ließ sich die Qualität der Beschichtung im Laufe der Zeit stetig steigern und zum Ende der Arbeit eine sehr gute Homogenität der Schichtdicke über einen großen Teil der Schaumoberfläche erzeugen. Das bekannte Verhalten von porösen Elektroden bezüglich des Schichtdickengradienten von der Außenseite zum Kern hin konnte mittels einer Durchflusszelle genauer untersucht werden. Dieser Reaktor arbeitet mit einem komplett geschlossenen Elektrolytkreislauf und somit äußerst sauber. Auch beschichtete Proben können so bereits im Reaktor ausreichend mit destilliertem Wasser gespült werden, sodass keine Elektrolytreste des krebserregenden Nickelsulfamats in die Laborumgebung gelangen. Die Möglichkeit, die Bedingungen der Upscaling-Anlage im Reaktor nachzustellen, ermöglicht es zudem veränderte Parameter, wie pH, Temperatur, Flussgeschwindigkeit oder Elektrolytzusätze zuerst im kleinen Maßstab testen zu können und sie erst bei bestätigter Verbesserung der Abscheidung auf die Upscaling-Anlage zu übertragen.

Zusätzlich wurde in dieser Arbeit der sogenannte Rotationsbeschichter entwickelt. Durch die schnelle Rotation der Probe im Elektrolyten wurde die Schichtverteilung auf den bisher besten Wert angehoben. Der Wildwuchs, der normalerweise durch mühevoll angebrachte Verblendungen verhindert werden muss, wird durch die Rotation der Probe nahezu ausgelöscht. Zusätzlich ist der Aufbau sehr kompakt, da nur wenig Elektrolyt, eine kleine Schlauchpumpe und ein Filter als zusätzliches Equipment benötigt werden.

10 Zusammenfassung & Diskussion

Aufgrund der guten Abscheidungsqualität im Rotationsbeschichter wurden hier auch sämtliche Versuche zur Legierungsbildung durchgeführt. Durch Modifikation des Baselektrolyten mit Mangan- und Kobaltsalzen konnten Legierungen erzeugt werden, welche mit geringem Aufwand reproduzierbar sind. Die Verbindung der Legierungen mit dem C-PU-Schaum steigerten die elastisch-plastischen Materialwerte im direkten Vergleich zu Ni/C-PU-Schäumen um ein Vielfaches. Bereits geringe Anteile von Kobalt bzw. Mangan sorgen für eine signifikante Steigerung von Härte und absorbierter Energie. Das Potenzial dieses Ansatzes konnte in dieser Arbeit allerdings nicht vollständig ausgeschöpft werden. Durch Pulsabscheidung des Mangans kann beispielsweise der Mangangehalt in der Legierung weiter erhöht werden. Genauso können auch noch NiCoMn-Legierungen erstellt und charakterisiert werden. Auch andere Legierungspartner wie Eisen oder Wolfram (hier muss allerdings ein basischer Elektrolyt verwendet werden) zeigen Potential für Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die am Anfang des Projektes gesteckten Ziele grundsätzlich erfüllt wurden und die Thematik selbst noch viele Forschungsmöglichkeiten bietet. Die Verwendung des Polyurethanschaums eröffnet zudem eine vielversprechende Möglichkeit für Hybridschäume Einzug in die Industrie zu erhalten.

11 Ausblick

Hybridschäume aus kohlenstoffbeschichtetem Polyurethan und Nickel bzw. Nickellegierungen sind aufgrund ihrer Struktur sehr stabil und dank des günstigen Polyurethans insgesamt sehr preiswert. Die Homogenität der Schichtdicke lässt sich durch weiter optimierte Kontaktierungen und empirisch veränderte Blenden sicherlich noch verbessern. Wenn es möglich ist auch komplexe Außengeometrien ausreichend gut zu beschichten, wird auch die Industrie mit Sicherheit großes Interesse daran entwickeln. Als Füllmaterial für Stoßfänger beim Automobil oder als Crashstruktur im Inneren des Chassis wäre ein Einsatz denkbar. In der Bauindustrie ist der Aluminumschaum schon angekommen und zwar als Armierung für Betondecken in einem Parkhaus. Die Möglichkeiten des Hybrid-PU-Schaums sind durch die höhere Stabilität und den geringeren Preis noch weitaus vielfältiger. Ob als ballistischer Schutz beim Militär oder Leichtbauwerkstoff in der Luft- und Raumfahrt, die Optionen sind vorhanden.

Der Aufwand den Rotationsbeschichter für größere Plattenformate zu etablieren wird sehr hoch, aufgrund der höheren Lasten, Winkelgeschwindigkeiten und Abstände zu den Anoden. Sollte es allerdings gelingen und auch ähnlich gute Ergebnisse liefern wie im kleinen Maßstab, könnte auch in der Galvanik-Industrie ein Umdenken einsetzen und speziell bei porösen Werkstoffen künftig die Rotation statt der Linearbewegung eingesetzt werden.

Tabellenverzeichnis

4.1	Vergleich der gemessenen zur berechneten Oberfläche	43
4.2	Vergleich von Literatur und hergeleiteter Gleichung anhand von drei Schaumproben. Angaben in μm	44
4.3	Valdierung der Gleichungen anhand elektrochemisch abgeschiedener Nickelschichten auf Schaumproben.	46
6.1	Gewichtszunahme durch Lackbeschichtung bei stetig steigender Ver- dünnung.	55
6.2	Längenwachstum von PU-Proben durch Tränken mit Butanon.	57
6.3	Vergleich der Homogenitätskoeffizienten bei unterschiedlichen Schicht- dicken.	70
8.1	Vergleich der Schichtdickenverteilung bei 85 und 130 U/min.	96
9.1	Vergleich der inneren Spannungen der abgeschiedenen Legierungen. . .	102

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schnittbilder eines Eschenstamms (l.) und eines Oberschenkelknochens	2
2.1	Mögliche Stegquerschnitte in Abhängigkeit der Porengröße.	6
2.2	Vergleich der Oberflächenrauigkeiten von 10 (a) und 30 (b) ppi Al-Schäumen [7] und 20 (c) ppi PU-Schäumen.	6
2.3	Prozessschritte des Feingussverfahrens zur Herstellung von Aluminium-Schäumen [10]	8
2.4	Schema der elektrochemischen Metallabscheidung im galvanischen Bad.	10
2.5	Elektrochemisch abscheidbare Metalle	11
2.6	Schematische Darstellung des Spitzeneffekts.	12
2.7	Diffusionsschicht auf Elektroden in Elektrolyten. 1: Elektrode; 2: Helmholtz-Schicht; 3: Nernstsche Diffusionsschicht; 4: Freie Elektrolytlösung; 5: Konzentrationsverlauf des Reaktanden.	14
2.8	Kristallwachstum im Einkomponentensystem nach Stranski-Kossel. 1: solvatisierte Metallionen; 2: Stufenatom im GGW mit Desorption und Stufendiffusion; 3: Atom in der Halbkristallage im GGW mit Desorption, Stufen- und Terrassendiffusion; 4: Terrassenatom im GGW mit Desorption und Terrassendiffusion; 5: 2D Clusterwachstum; 6: Fehlstelle [12].	15
2.9	Kristallwachstum im Zweikomponentensystem nach Stranski-Kossel. Geschwindigkeitskonstanten für Desorption aus der Halbkristallage: k_1 direkte Desorption in Lösung, k_2 Desorption durch Terrassendiffusion, k_3 Desorption durch Stufendiffusion [12].	20
2.10	Abhängigkeit des Molenbruchs x_A in der Legierung vom Molenbruch im Elektrolyten für verschiedene Selektivitätskoeffizienten: \blacksquare - $g_{AB} = 0,1$; $g_{BA} = 10$; \square - $g_{AB} = g_{BA} = 0,1$; \diamond $g_{AB} = g_{BA} = 1$; \star - $g_{AB} = g_{BA} = 10$; \blacklozenge - $g_{AB} = 10$; $g_{BA} = 0,1$;	23
2.11	Verteilung des Umwandlungsstroms in einer porösen Braunstein-Rußelektrode. 1: Stromdichte 0,1 mA/cm ² ; 2: 0,3 mA/cm ² ; 3: 15 mA/cm ² ; 4: 80 mA/cm ² [22]	24
2.12	Beschichtete n-Ni/Al-Schaumprobe [4].	25
2.13	Relative magnetische Flussdichte-Verteilung als eine Funktion der Position im Schaum; Messung und Simulation. [23].	26
2.14	Grundtypen verschiedener, eindimensionaler Materialcharaktere.	28
2.15	Schematischer Spannungsverlauf eines Hybridschaums.	29
3.1	Skizzierter Aufbau eines Atomemissionsspektrometers [33].	33
3.2	Schema eines XRD-Spektrograms [35].	35
3.3	Beispiel eines Röntgendiffraktograms von Zink Nanopartikeln [33].	36

Abbildungsverzeichnis

3.4	Prinzip zur Erzeugung der Kikuchi-Linien nach [36].	36
3.5	Darstellung der Korngröße und deren Orientierung and gewalztem Wolfram [37].	37
4.1	Dodekaeder zur Berechnung	41
4.2	Stegmodell aus Voxeln mit 10 ppi	43
4.3	Teilgeglättetes Schaummodell aus Voxeln mit 20 ppi und diversen Artefakten	44
4.4	Monolage eines Scans vor (l.) und nach dem Glätten(r.)	45
4.5	Untersuchte Schaumproben in 10, 20 und 30 ppi-Ausführung (v. l. n. r.)	45
4.6	Schnittreihenfolge zur Validierung des geometrischen Modells.	46
5.1	Gestell für Upscaling-Anlage	48
5.2	Linearführung	49
5.3	Probenhalter für Upscaling-Anlage	50
5.4	Großer Anodenkorb, Anordnung kleiner Anodenkörbe; befestigt an Probenhalter (v.l.r.)	50
5.5	Sensor, Pumpe, und Überlaufschutz (v.l.n.r.)	51
5.6	Komplettaufbau der Upscaling-Anlage	52
6.1	Unzureichende Kupferbeschichtung bei einer Verdünnung von 6:5.	55
6.2	Stark fehlerhafte Beschichtung bei einer Verdünnung von 7:5.	55
6.3	Schematischer Beschichtungsvorgang und Darstellung der Verformung durch Eigengewicht.	56
6.4	Spannungsinduzierte Verformung durch ungleichmäßige Trocknung des Kupferlacks.	57
6.5	REM-Bild eines PU-Schaumstegs mit Kohlenstoffschicht.	58
6.6	REM-Bild eines C-PU-Schaums nach Vorbehandlung mit 30 %iger Kalilauge.	59
6.7	Vergleich einer C-PU-Oberfläche vor (l.) und nach einer Behandlung mit 2 %iger Kalilauge.	60
6.8	Erhöhtes Schichtwachstum an den Kanten der Schaumplatte.	61
6.9	Vergleich des Gewichts und der Schichtdicke der geschnittenen Einzelproben anhand der Position auf der Schaumplatte.	62
6.10	Schliffbild eines Ni/Cu/PU-Schaums.	63
6.11	Schnittmuster zur Unterteilung in Einzelproben.	64
6.12	Perspektivische Ansicht der Dichteverteilung.	64
6.13	Teilweise unbeschichtete Bereiche nach einer Nickel-Elektrodeposition.	65
6.14	Fehlerverursachender Schrumpf des Kupferlacks im Bereich der Knotenkehlen.	66
6.15	Gebläsering zum Entfernen überschüssigen Lacks.	66
6.16	Dichteverteilung nach der Optimierung der Vorbehandlung.	67
6.17	Verformung des C-PU-Schaums durch Translation entlang Y-Achse.	68

6.18 Dichteverteilung auf einer Ni/C-PU-Schaumplatte mit 40 μm Schichtdicke.	69
6.19 Dichteverteilung auf einer Ni/C-PU-Schaumplatte mit 80 μm Schichtdicke.	69
6.20 Dichteverteilung auf einer Ni/C-PU-Schaumplatte mit 120 μm Schichtdicke.	70
6.21 Fortschritt der Nickelschicht nach 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden bei einer Stromdichte von 0,375 A/cm ²	71
6.22 Zeitlicher Verlauf des Schichtwachstums.	72
6.23 Aufgewachsene Schichtdicke in Abhängigkeit des Schichtwachstums.	72
6.24 Approximation der Schichtdickenverteilung durch Schichtwachstums-Charakteristik. Detaillierter Verlauf (l.) und Diagramm bei Unterteilung in Einzelproben.	72
6.25 PVC-Blenden an den Rändern der Schaumplatte zur Minimierung des Wildwuchses.	73
6.26 Dichteverteilung auf einer verblendeten Ni/C-PU-Schaumplatte mit 120 μm Schichtdicke.	74
6.27 Langsam sinkendes Schichtwachstum auf C-PU-Schäumen.	74
6.28 Abgeschiedene Schichtdicke in Abhängigkeit des Schichtwachstums.	74
6.29 4 Zusatzkontaktierungen im Zentrum der Probe.	75
6.30 Dichteverteilung auf einer verblendeten Ni/C-PU-Schaumplatte mit 4 Zusatzkontaktierungen und 80 μm Schichtdicke.	76
7.1 Schnittansicht des Durchflussreaktors	80
7.2 Schema der Ventilverschaltung	81
7.3 Fertiger Reaktoraufbau	81
7.4 Ni/Cu-PU-Schaum nach der freistehenden Beschichtung im Durchflussreaktor bei Standardbedingungen. Angeströmte Fläche (l.) und Schnittbild durch die Mitte (r.).	82
7.5 Ni/Cu-PU-Schaum nach Elektrodeposition mit Kernkontakt.	83
7.6 Schnittbild des Ni/Cu-PU-Schaums mit Kernkontakt.	83
7.7 Ni/Cu-PU-Schaum nach Elektrodeposition mit Kernkontakt.	84
7.8 Schnittbild des Ni/Cu-PU-Schaums mit Kernkontakt.	84
7.9 Eine durch PU-Schaum eingespannte C-PU-Schaumprobe im Reaktor.	85
7.10 Schichtdickengradient bei einer 20 mm dicken, nickelbeschichteten C-PU-Probe nach 6, 24 und 48 Stunden ohne Elektrolytströmung.	86
7.11 Schichtdickengradient bei einer 20 mm dicken, nickelbeschichteten C-PU-Probe nach 48 Stunden mit Elektrolytströmung.	87
7.12 Schichtdickenverlauf einer regulär beschichteten Ni/C-PU-Platte.	88
7.13 Addition von Einzelgraphen zur Erklärung des Beschichtungsphänomens.	89
8.1 Aufbau einer rotierenden Scheibenelektrode.	91

Abbildungsverzeichnis

8.2	Skizze des Rotationsbeschichters: 1: Elektrodenkontaktierung; 2: Kugellager; 3: Kabelkontaktierung zur Elektrodenhalterung; 4: Elektrode . . .	92
8.3	Labora Aufbau des Rotationsbeschichters: Elektrodenhalterung (r.) und Achse, sowie Kugellager (l.)	93
8.4	Mögliche Varianten der Rotationsbeschichtung: a) Zentrisch, eine Anode; b) Zentrisch, Anodenarray; c) Konzentrisch, eine Anode; d) Konzentrisch, Zentrums- und Randanode; e) Konzentrisch, Zentrumsanode und Anodenarray	94
8.5	Deutlich reduzierter Wildwuchs durch Rotationsbeschichtung.	95
8.6	Messpunkte für die Schichtdickenverteilung an einer Schaumprobe. . .	95
9.1	Abhängigkeit der Kobaltmenge von Elektrolytzusammensetzung, pH-Wert und Stromdichte.	98
9.2	Abhängigkeit der Manganmenge von der Stromdichte.	98
9.3	XRD-Spektrum von Nickel und Ni-Co-Legierungen.	100
9.4	EBSD-Bild einer NiCo/C-PU-Probe.	101
9.5	Kristallorientierung und Kristallitgröße von Ni/C-PU-Proben (l.) und NiCo/C-PU-Proben (11,5 % (m.) und 43 %), bestimmt durch EBSD. . . .	102
9.6	Biegestreifenmethode zur Bestimmung innerer Spannungen bei elektrochemisch abgeschiedenen Schichten [3].	103
9.7	Gewichtsnormiertes Spannungs-Dehnungsdiagramm mit Nickel und NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	104
9.8	Durchführung des statischen Druckversuchs.	105
9.9	Abhängigkeit des E-Moduls von Kobaltanteil in NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	106
9.10	Abhängigkeit des Plastic Collapse von Kobaltanteil in NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	107
9.11	Abhängigkeit des absorbierten Energie von Kobaltanteil in NiCo-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	108
9.12	Gewichtsnormiertes Spannungs-Dehnungsdiagramm mit Nickel und NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	109
9.13	Abhängigkeit des E-Moduls von Mangananteil in NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	110
9.14	Abhängigkeit des Plastic Collapse von Mangananteil in NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	111
9.15	Abhängigkeit des absorbierten Energie von Mangananteil in NiMn-Legierungen auf C-PU-Schäumen.	112

Literatur

- (1) J. Gibson und M. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. Aufl., 1999.
- (2) Y. Boonyongmaneerat, *Scripta Materialia*, 2008, **59**, P336–P339.
- (3) A. Jung, *Offenporige, nanobeschichtete Hybrid-Metallschäume - Herstellung mechanische Eigenschaften*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2011.
- (4) B. Bouwhuis, J. McCrea, G. Palumbo und G. Hibbard, *Acta Materialia*, 2009, **57**, P4046–P4053.
- (5) T. Nishizawa und K. Ishida, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1983, **4**, P390–P395.
- (6) S. Goods, J. Kelly und N. Yang, *5th International Workshop on Micro-Structure Technology*, 2003, **5**, P498–P505.
- (7) A. Klavzar, M. Chiroli, A. Jung und B. Reck, *Procedia Engineering*, 2015, **103**, P294–P301.
- (8) R. Nabenhauer, *Verpackungslexikon*, Nabenhauer Consulting GmbH Fachverlag, Steinach, 2. Aufl., 2010.
- (9) W. Hellerich, G. Harsch und E. Baur, *Werkstoff-Führer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*, Hanser Verlag, München, 10. Aufl., 2010.
- (10) P. Schüler, C. Fleck, S. Fischer und A. Bührig-Polaczek, *GIT-Labor*, 2013, **1**.
- (11) J. Lee, K. Jung und J. Ko, *Current Applied Physics*, 2015, **261**, P261–P266.
- (12) H. Kühnlein, *Elektrochemische Legierungsabscheidung zur Herstellung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, 2007.
- (13) C. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Aufl., 1998.
- (14) A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press New York, New York, 1. Aufl., 1963.
- (15) A. Milchev und R. Lacmann, *Journal of Crystal Growth*, 1991, **110**, P919–P924.
- (16) A. Milchev und R. Lacmann, *Electrochimica Acta*, 1993, **38**, P535–P539.
- (17) A. Milchev und R. Lacmann, *Electrochimica Acta*, 1995, **40**, P1475–P1478.
- (18) E. Podlaha, C. Bonhote und D. Landolt, *Electrochimica Acta*, 1994, **39**, P2649–P2657.
- (19) E. Bradley und D. Landolt, *Electrochimica Acta*, 1997, **42**, P993–P1003.
- (20) D. Landolt, *The Electrochemical Society*, 2002, **149**, P9–P20.

Literatur

- (21) W. Plieth und G. Georgiev, *Electrochimica Acta*, 2005, **51**, P870–P876.
- (22) J. Euler und W. Nonnenmacher, *Electrochimica Acta*, 1960, **2**, P268–P286.
- (23) A. Jung, D. Klis und F. Goldschmidt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, **378**, P178–P185.
- (24) A. I. Masliy, N. P. Poddubny, A. Z. Medvedev und V. O. Lukyanov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, **757**, P128–P136.
- (25) D. Gross, W. Hauger, W. Schnell und J. Schrader, *Technische Mechanik 3: Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1. Aufl., 2004.
- (26) D. Gross, W. Hauger und P. Wriggers, *Technische Mechanik 4*, Springer Verlag, Berlin, 1. Aufl., 2007.
- (27) E. Kappler, H. Frinken und J. Vanheiden, *Das elastische Verhalten der Metalle beim Zugversuch im Bereich der plastischen Verformung*, Springer Verlag, Münster, 1. Aufl., 1959.
- (28) W. Skolaut, *Maschinenbau*, Springer Verlag, Berlin, 2. Aufl., 2014.
- (29) S. Suresh, A. Mortensen und A. Needleman, *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1. Aufl., 1993.
- (30) S. Fan, T. Zhang und K. Yu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, **27**, P117–P124.
- (31) Microchemicals, *Mikrogalvanik - Elektrochemische Grundlagen und typische Anwendungen*, Microchemicals GmbH.
- (32) B. Knapp, *Notes on nickel plating from sulfamate solutions*, Plating, 1971, Bd. 58, P1187–P1192.
- (33) M. Akhtar und M. Ahamad, *Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species*, Int J Nanomedicine, 2012.
- (34) P. Schramel und J. Ovcár-Pavlu, *Abhängigkeit des Messsignals von der Säurekonzentration der Probe bei der ICP-Emissionsspektroskopie*, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 1979, S. 28–31.
- (35) L. Spieß und G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2. Aufl., 2009.
- (36) *Electron Lattice Interaction and Use in Electron Back Scatter Diffraction*, zuletzt besucht am 4. Januar 2018, <http://ebsd.pbworks.com/f/kikuchi.JPG>.
- (37) *Fokussierte Ionenstrahl- und Rasterelektronenmikroskopie*, zuletzt besucht am 4. Januar 2018, <https://www.iam.kit.edu/wbm/324.php>.
- (38) S. Brunauer und P. Emmett, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, P309–P319.
- (39) T. Lu, H. Stone und M. Ashby, *Acta Materialia*, 1998, **46**, P3619–P3635.

- (40) M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Huu, S. Savin-Poncet und D. Edouard, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, P3259–P3267.
- (41) A. Inayat, H. Freund, T. Zeiser und W. Schwieger, *Chemical Engineering Science*, 2011, **66**, P1179–P1188.
- (42) J. Richardson, Y. Pen und D. Remue, *Applied Catalysis A*, 2000, **204**, P19–P32.
- (43) Z. Nie, Y. Lin und Q. Tong, *Computational Materials Science*, 2017, **131**, P160–P169.
- (44) F. Buciuman und B. Kraushaar-Czarnetzki, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**, P89–P97.
- (45) J. Grosse und G. Dietrich, B. and Incera Garrid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, P10395–P10401.
- (46) T. Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich und D. Edouard, *Chemical Engineering Science*, 2009, **64**, P5131–P5142.
- (47) TEA-Hamburg, *Datenblatt DI 32*, zuletzt besucht am 4. Januar 2018, <http://www.tea-hamburg.de/download/mini-aluminium-rollenfuehrungen/?wpdmdl=459>.
- (48) KNF Neuberger, *Pumpen und Systeme für Gase und Flüssigkeiten*, zuletzt besucht am 4. Januar 2018, <https://www.knflab.de/produkte/product/products/diaphragm-liquid-transfer-pumps/transfer-pumps/>.
- (49) F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, Springer Verlag, Berlin, 2. Aufl., 2007.
- (50) A. Jung und S. Diebels, *Advanced Engineering Materials*, 2015.
- (51) L. Wei, T. Zhao, L. Zeng, Y. Zeng und H. Jiang, *Journal of Power Sources*, 2017, **341**, P318–P326.
- (52) M. Härmas, T. Thomberg, H. Kurig, T. Romann, A. Jänes und E. Lust, *Journal of Power Sources*, 2016, **326**, P624–P634.
- (53) L. Tian, J. Xu und C. Qiang, *Applied Surface Science*, 2010, **257**, P4689–P4694.
- (54) D. Golodnitsky, N. Gudin und J. Volyanuk, *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, **147**, P4156–P4162.
- (55) N. Zech, E. Poklaha und D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**, P2886–P2893.
- (56) L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, L. Huiwen und T. Xu, *Applied Surface Science*, 2005, **242**, P326–P332.
- (57) D. Golodnitsky, Y. Rosenberg und A. Ulus, *Electrochimica Acta*, 2005, **47**, P2707–P2714.
- (58) E. Gomes, J. Ramirez und E. Valles, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, **28**, P71–P77.

Literatur

- (59) M. Srivastava, V. Selvi und K. Grips, *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**, P3051–P3060.
- (60) G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao und J. Zhou, *Electrochimica Acta*, 2005, **51**, P85–P92.
- (61) J. Kelly, S. Goods und N. Yang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **6**, P88–P91.
- (62) J. Lu, D. Dreisinger und T. Glück, *Hydrometallurgy*, 2014, **141**, P105–P116.
- (63) A. Talin, E. Marquis, S. Goods, J. Kelly und M. Miller, *Acta Materialia*, 2006, **54**, P1935–P1947.
- (64) M. Ashby, A. Evans, N. Fleck, J. Gibson, W. Hutchinson und H. Wadly, *Metal Foams: A Design Guide*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1. Aufl., 2000.
- (65) C. Brooks, *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, American Society for Metals, Ohio, 5. Aufl., 1995.

Anhang

A

Publikationen

- (In Bearbeitung) Paper Oberflächenberechnung, Keck, S. und Hempelmann, R., Chemical Engineering Science
- (In Bearbeitung) Paper Legierungen, Keck, S. und Hempelmann, R. und Jung, A., Advanced Engineering Materials A

B

Posterbeiträge

- Electroplating on PU-Foams, Keck, S. Natter, H. Jung, A. Hempelmann, R., Electrochemistry 2016, Goslar
- Electroplating on Polyurethane Foams, Keck, S. Natter, H. Jung, A. Hempelmann, R., Bunsentagung 2016, Rostock
- Electrodeposition on Polyurethane Foams, Keck, S. Natter, H. Jung, A. Hempelmann, R., Doktorandentag 2016, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
- Electrodeposition on Metal Foams, Keck, S. Natter, H. Jung, A. Hempelmann, R., Doktorandentag 2015, Universität des Saarlandes, Saarbrücken